

ОБРАЗОВАНИЕ ГЛУБОКИХ ЦЕНТРОВ В ФОСФИДЕ ГАЛЛИЯ ПРИ СОЗДАНИИ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СТРУКТУР

Кольцов Г. И., Юрчук С. Ю., Алешин В. Д., Кувакин Ю. И.

Изучено влияние технологических операций при изготовлении фоточувствительных p^+ - n -структур методом ионной имплантации на спектр глубоких уровней в GaP. Измерение параметров глубоких центров проводили с помощью метода релаксационной спектроскопии.

Влияние технологических операций на спектры глубоких уровней моделировали с помощью облучения исходного материала электронами с энергией 6 МэВ и дозами $10^{15} \div 10^{17} \text{ см}^{-2}$, термообработки материала под защитными покрытиями AlN и Si_3N_4 при температурах, соответствующих температурам послеимплантационного отжига. Кроме того, использованы эпитаксиальные слои GaP, специально легированные азотом или кислородом в процессе роста. В этих случаях измерения проводили с помощью барьеров Шоттки, изготовленных вакуумным напылением серебра. Измерены спектры глубоких уровней на p^+ - n -переходах, изготовленных имплантацией Ve^+ .

На основе полученных экспериментальных результатов предложена модель структуры глубоких центров, объясняющая изменения спектров глубоких уровней при определенных технологических воздействиях. Согласно этой модели, измеренные глубокие центры имеют следующую структуру: $E_c - 0.13 \text{ эВ} - \text{Si}_{\text{Ga}} + P_i$; $E_c - 0.22 \text{ эВ} - \text{Si}_{\text{Ga}} - V_P$; $E_c - 0.37 \text{ эВ} - V_{\text{Ga}} - V_P$; $E_c - 0.79 \text{ эВ} - P_{\text{Ga}} + V_P + V_{\text{Ga}}$.

Применение ионной имплантации при создании полупроводниковых приборов, в том числе и оптоэлектронных, наряду с известными достоинствами обладает и существенным недостатком — образованием радиационных дефектов, способствующих появлению центров с глубокими уровнями в запрещенной зоне полупроводника. Отсюда возможны компенсация полупроводника и ухудшение параметров прибора, таких как спектральные характеристики, обратные токи и т. д., связанные с временем жизни носителей заряда. Вследствие этого важно в процессе изготовления ионно-имплантированных приборов контролировать появление центров с глубокими уровнями (ГУ) и изменение их характеристик.

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

В данной работе изучали изменение спектра ГУ и параметров глубоких центров (ГЦ) в технологическом цикле изготовления фоточувствительных диодных структур на основе фосфида галлия. Для выяснения конкретных причин модификации спектра и параметров ГЦ воздействие отдельных технологических операций моделировали на тестовых образцах исходного фосфида галлия с помощью барьеров Шоттки (БШ), на которых измеряли релаксацию емкости.

Установка для измерения спектров РСГУ позволяла определить изменение емкости с точностью до 10^{-3} пФ в диапазоне температур от 77 до 450 К, что давало возможность исследовать ГЦ с энергией ионизации до ~ 0.9 эВ. Расчет параметров глубоких центров из измерений РСГУ проводили с помощью оптимизации уравнения $\Delta C = f(T) = C(t_1) - C(t_2)$ [1], где

$$C(t) = \int_0^{\infty} g(E_{a_i}) C_0 \exp[-e_n(E_{a_i})t] dE_{a_i}, \quad (1)$$

C_0 — емкость структуры в момент времени $t=0$,

$$e_n(E_{a_i}) = \sigma_n V_T N_C \exp(-E_{a_i}/kT). \quad (2)$$

Для случая гауссовского распределения плотности состояний ГЦ с максимумом в E_{a_0}

$$g(E_{a_i}) = (1/(2\pi)^{1/2} S) \exp[-(E_{a_i} - E_{a_0})^2/2S^2], \quad (3)$$

где S — дисперсия (в эВ).

Методика позволяет учитывать неэкспоненциальную релаксацию емкости в случае размытия ГЦ, которое может быть обусловлено целым рядом причин [2, 3].

Контрольными образцами служили исходные эпитаксиальные слои фосфида галлия n -типа с концентрацией электронов $6 \cdot 10^{16} \div 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Эпитаксиальные слои специально не легировали, а фоновой примесью являлся кремний, попадающий в образец из кварцевой оснастки.

БШ создавали вакуумным напылением серебра через специальную маску. Омический контакт изготавливали напылением сплава InNi с последующим вжиганием в атмосфере инертного газа при температуре 673 К в течение 10 мин. С целью выяснения конкретного влияния отдельных технологических воздействий образцы отжигались под диэлектрическими пленками при температурах, соответствующих температурам отжига после ионной имплантации, облучались высокоэнергетичными электронами для введения радиационных дефектов, аналогичных тем, которые вводятся в процессе ионной имплантации. Кроме того, использовались образцы, легированные азотом или кислородом различной концентрации.

Результаты измерений

В исходных слоях фосфида галлия обнаружены глубокие уровни $E_c - 0.13$, $E_c - 0.22$ и $E_c - 0.37$ эВ. Последний уровень слабо различим. Параметры этих ГУ представлены в таблице.

Легирование эпитаксиальных слоев азотом или кислородом приводит к изменениям в спектре ГУ. Дополнительное легирование исходных образцов азотом до концентрации $(6 \div 7) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ привело к увеличению концентрации глубоких центров $E_c - 0.37$ эВ до $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $E_c - 0.22$ эВ до $(6 \div 13) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Кроме того, появился пик $E_c - 0.41$ эВ с концентрацией $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, который идентифицируется как пара атомов азота, симметрично расположенных отно-

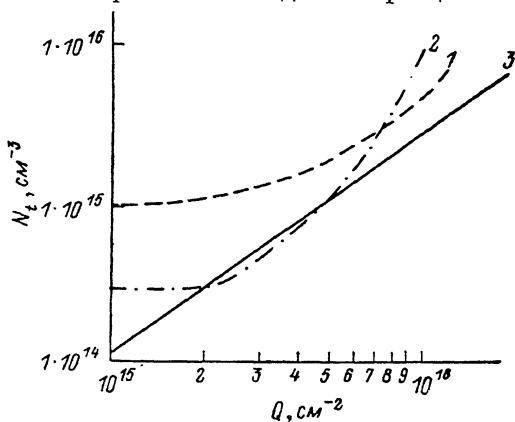


Рис. 1. Зависимость концентрации ГЦ в GaP от дозы облучения электронами ($E=6$ МэВ).

1 — $E_c - 0.22$, 2 — $E_c - 0.37$, 3 — $E_c - 0.79$ эВ.

сительно вакансиям в подрешетке фосфора [3]. По-видимому, тот же центр наблюдали в работе [4], хотя о присутствии азота и не упоминается.

Необходимо заметить, что авторы работы [3] указывают на значительные различия литературных данных относительно положения этого центра ($0.38 \div 0.47$ эВ). Авторы [3] полагают, что на результаты измерений влияет зависимость скорости эмиссии электронов от величины приложенного электрического поля. Измерения при достаточно низких полях (менее $6 \cdot 10^4$ В/см) дают энергетическое положение азотного центра $E_c - 0.45$ эВ. В наших экспериментах электрическое поле имело значение $\sim 3 \cdot 10^4$ В/см, а положение, например, уровня $E_c - 0.22$ эВ не изменялось в образцах с различной степенью легирования.

Уровень, эВ	Материал			
	исходный	после отжига при 850 °С (под Si ₃ N ₄)	после отжига при 850 °С (под AlN)	после облучения электронами ($E = 6$ МэВ, $Q = 10^{16}$ см ⁻²)
$E_c-0.13$	$(2 \div 3) \cdot 10^{15}$ $2 \cdot 10^{-16}$	$(3 \div 30) \cdot 10^{14}$	—	$1 \cdot 10^{15}$
$E_c-0.22$	$(7 \div 26) \cdot 10^{14}$ $(8 \div 20) \cdot 10^{-16}$	$(1 \div 4) \cdot 10^{16}$	$(1 \div 4) \cdot 10^{16}$	$2.5 \cdot 10^{16}$
$E_c-0.37$	$5 \cdot 10^{13}$ $2 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{15}$	$(1 \div 8) \cdot 10^{15}$	$(1 \div 2) \cdot 10^{16}$
$E_c-0.41$	—	$(3 \div 4) \cdot 10^{14}$	—	—
$E_c-0.49$	—	$(6 \div 30) \cdot 10^{-16}$ $(1 \div 2) \cdot 10^{14}$	—	—
$E_c-0.71$	—	$6 \cdot 10^{-15}$	—	—
$E_c-0.79$	—	—	—	$8 \cdot 10^{15}$ $(1 \div 2) \cdot 10^{-14}$
$E_c-0.82$	—	—	—	—
$E_c-0.97$	—	—	—	—

Продолжение

Уровень, эВ	Материал		p-n-Переход, легированный азотом с концентрацией Ve^+ (отжиг под Si ₃ N ₄)
	легированный кислородом с концентрацией $\sim 10^{19}$ см ⁻³	легированный азотом с концентрацией $(6 \div 8) \cdot 10^{18}$ см ⁻³	
$E_c-0.13$	—	$(9 \div 14) \cdot 10^{14}$	$(1 \div 8) \cdot 10^{14}$
$E_c-0.22$	$(3 \div 9) \cdot 10^{15}$	$(6 \div 13) \cdot 10^{15}$	$(1 \div 8) \cdot 10^{14}$
$E_c-0.37$	$(5 \div 10) \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^{14}$	$(9 \div 40) \cdot 10^{13}$
$E_c-0.41$	—	$5 \cdot 10^{14}$	$(1 \div 3) \cdot 10^{15}$
$E_c-0.49$	—	—	$(1 \div 2) \cdot 10^{14}$
$E_c-0.71$	$(3 \div 4) \cdot 10^{15}$ $1 \cdot 10^{-15}$	—	—
$E_c-0.79$	—	—	—
$E_c-0.82$	—	—	$(2 \div 3) \cdot 10^{15}$ $(4 \div 10) \cdot 10^{-16}$
$E_c-0.97$	$(3 \div 4) \cdot 10^{15}$ $(1 \div 2) \cdot 10^{-16}$	—	—

Примечание. Первое число — концентрация центра (в см⁻³), второе — сечение захвата (в см²).

Поскольку все измерения проводили при одинаковом смещении, а значит, при различных полях, можно считать, что электрическое поле не влияет на измерение положения уровня при используемой нами методике расчета.

При легировании кислородом до концентрации $\sim 10^{19}$ см⁻³ возрастает концентрация исходных ГЦ $E_c-0.22$ эВ до $(3 \div 9) \cdot 10^{15}$ см⁻³ и $E_c-0.37$ эВ до $(5 \div 10) \cdot 10^{15}$ см⁻³. Кроме того, вводятся новые центры с уровнями $E_c-0.71$ и $E_c-0.97$ эВ. Последний относят к O_p [5].

Термообработка при температурах 1023–1173 К также приводит к изменению спектров ГУ в фосфиде галлия, а поскольку такая операция обязательна для активации имплантированной примеси, влияние ее необходимо учитывать. После ионной имплантации отжиг проводили под диэлектрическими пленками AlN и Si₃N₄, нанесенными методом магнетронного распыления. Как в случае AlN, так и в случае Si₃N₄ концентрация центров $E_c-0.22$ и $E_c-0.37$ эВ в ВШ возрастает и одновременно снижается концентрация центра $E_c-0.13$ эВ. После отжига под пленкой AlN этого центра вообще не наблюдали, возможно, вследствие значительного возрастания близлежащего центра $E_c-0.22$ эВ.

Введение радиационных дефектов после ионной имплантации моделировали с помощью облучения исходных образцов электронами с энергией 6 МэВ. Дозы облучения варьировали от 10^{15} до 10^{17} см⁻².

После облучения концентрация ГЦ с энергией $E_c - 0.13$ эВ практически не изменяется, а концентрация других исходных центров возрастает (рис. 1). Кроме того, появляется и новый центр $E_c - 0.79$ эВ. Степенной закон изменения концентрации этого центра с увеличением дозы облучения ($N_i = A\Phi^{1.46}$, где N_i — концентрация ГЦ, Φ — доза электронов) свидетельствует о сложной природе этого центра. Одновременно измеряли ВФХ барьеров Шоттки, из которых следовало, что с ростом дозы облучения происходит компенсация исходных образцов, барьерная емкость уменьшается до $6 \div 12$ пФ и перестает зависеть от напряжения, по этой причине спектры РСГУ удалось измерить на образцах, облученных электронами с дозами до $2 \cdot 10^{16}$ см⁻².

Обсуждение результатов

Спектр РСГУ, измеренный на $p^+ - n$ -переходах, изготовленных имплантацией ионов Be^+ с последующим отжигом под пленкой Si_3N_4 [6], показан на рис. 2. Параметры ГЦ, измеренные на $p^+ - n$ -переходе, представлены в таблице. Как следует из таблицы, наблюдались характерные для исходных образцов центры $E_c - 0.13$, $E_c - 0.22$ и $E_c - 0.37$ эВ и, кроме того, появились уровни $E_c - 0.41$ и $E_c - 0.82$ эВ.

Полученные закономерности изменения спектров ГУ при различных технологических операциях позволяют сделать определенные выводы о природе глубоких центров.

Так же как и в $GaAs_{1-x}P_x$ [7], центры $E_c - 0.13$ и $E_c - 0.22$ эВ могут быть отнесены к так называемым DX -центрам. В [7] предполагается, что центры $E_c - 0.17$ и $E_c - 0.27$ эВ имеют структуру $Te + V_V$ (различия во взаимном расположении атомов Te и вакансий в подрешетке V группы). В нашем случае, как мы предполагаем, в качестве примеси в комплексообразовании участвует Si_{Ga} . Действительно, полученные закономерности могут быть объяснены из условий роста эпитаксиальной структуры, в частности, при температуре 800 °С основными доминирующими дефектами являются вакансии галлия и фосфора. В процессе охлаждения вокруг Si_{Ga} вследствие необходимости компенсации напряжения локализуются вакансии галлия и фосфора, при этом образуются комплексы $Si_{Ga} + P_i$ ($E_c - 0.13$ эВ) и $Si_{Ga} + V_P$ ($E_c - 0.22$ эВ) (рис. 3). При расположении вакансии галлия во второй конфигурационной сфере от Si_{Ga} соседний с Si_{Ga} атом фосфора смещается в межузельное состояние. В результате и образуется комплекс $Si_{Ga} + P_i$. Уровень $E_c - 0.37$ эВ, по-видимому, относится к центру, подобному $EL6$ в $GaAs$ ($E_c - 0.35$ эВ). В [8] показано, что наиболее вероятной природой $EL6$ -центра является комплекс $V_{As} + V_{Ga}$. Тогда соответственно в GaP это может быть комплекс $V_P + V_{Ga}$. То, что данные ГЦ являются не простыми дефектами, ясно из зависимости их концентрации при отжиге и электронном облучении. При отжиге частично может происходить испарение P_i из приповерхностной области, а следовательно, уменьшается концентрация центра $E_c - 0.13$ эВ и увеличивается концентрация $Si_{Ga} + V_P$. Также в результате отжига вместе с генерацией V_P может происходить и частичная диффузия Ga в диэлектрическую пленку, а это способствует образованию комплекса $V_P + V_{Ga}$ ($E_c - 0.37$ эВ). Кроме того, $E_c - 0.37$ эВ может образовываться при уходе P_i из комплекса $E_c - 0.13$ эВ. При электронном облучении генерация новых комплексов $Si_{Ga} + P_i$ через генерацию V_{Ga} в окрестности Si_{Ga} не происхо-

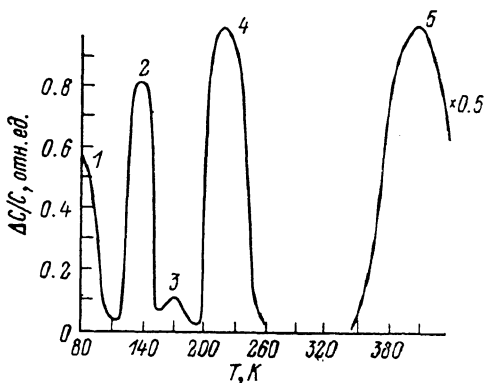
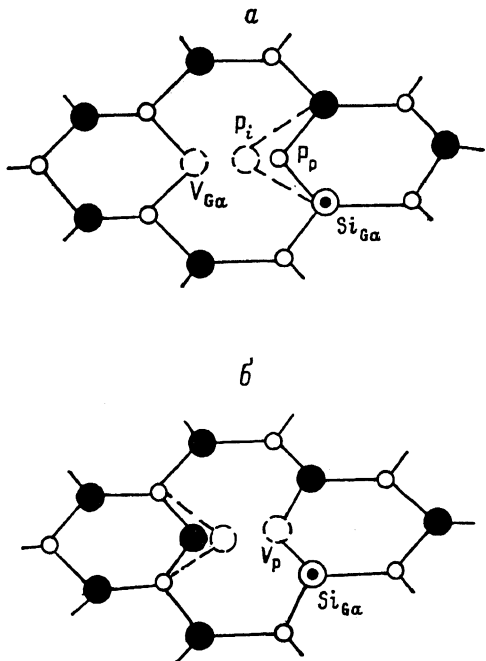


Рис. 2. Спектр ГУ в $p^+ - n$ -переходах на GaP , изготовленных имплантацией Be^+ .

1 — $E_c - 0.13$, 2 — $E_c - 0.22$, 3 — $E_c - 0.37$, 4 — $E_c - 0.41$, 5 — $E_c - 0.82$ эВ.

дит (невысокие температуры в процессе облучения не позволяют релаксировать P_p к V_{Ga}). В то же время генерация V_p в окрестности Si_{Ga} приводит к созданию новых пар $Si_{Ga} + V_p$. Одновременная генерация V_p и V_{Ga} способствует увеличению концентрации $E_c - 0.37$ эВ.

Глубокий центр $E_c - 0.41$ эВ, появившийся после введения в эпитаксиальную пленку азота, аналогичен тому, который обсуждался в работе [3]. Введение NH_3 в газовую смесь при эпитаксиальном росте пленок увеличивает концентрацию V_{Ga} . Одновременно снижается удельное давление PH_3 , что приводит к образованию V_p и обуславливает увеличение концентрации как $V_{Ga} + V_p$, так и $Si_{Ga} + V_p$, а также образование центра $E_c - 0.41$ эВ.



Введение O_2 приводит к образованию H_2O через реакцию с H_2 . Адсорбированные молекулы H_2O , блокируя доставку ростообразующих компонентов, не только обуславливают макроэффект уменьшения скорости роста, но и, по-видимому, приводят к увеличению концентраций вакансий галлия, фосфора и генерации антиструктурных дефектов в P_{Ga} . Увеличение концентрации V_p и V_{Ga} дает увеличение концентрации центров $E_c - 0.22$ и $E_c - 0.37$ эВ. Появление уровня $E_c - 0.71$ эВ будет обсуждено далее.

Образование центра $E_c - 0.97$ эВ связано с присутствием кислорода O_p , но вследствие необходимости снятия напряжений решетки, как показано в работе [3] для GaAs, вокруг кислорода собираются вакансии, образуя комплекс $V_p + V_{Ga} + O_p$.

Рис. 3. Структура ГЦ в GaP.
а — $E_c - 0.13$, б — $E_c - 0.22$ эВ.

Центр $E_c - 0.79$ эВ, вероятно, подобен центру $EL2$ в GaAs. До настоящего времени в большинстве работ, посвященных природе центра $EL2$, предполагалось, что структура этого центра $As_{Ga} + x$. В отношении x мнения расходятся. Более или менее обоснованно предлагаются различные варианты: V_{As} , V_{Ga} , As_i , примесь. Однако появившиеся недавно работы по быстрому термическому отжигу GaAs показывают изменения спектров ГУ, которые не могут быть объяснены участием только одного дефектного состояния наряду с антиструктурным дефектом. В работе [10] приведена модель, объясняющая полученные результаты, где $EL2$ представляет собой $As_{Ga} + V_{As} + V_{Ga} + As_i$. В нашем случае это может быть $P_{Ga} + V_p + V_{Ga} + P_i$ (рис. 4). Однако такая конфигурация не может быть образована вследствие малой температуры при облучении, в результате чего P_p не может смещаться к V_{Ga} , образуя P_i , т. е. может осуществляться конфигурационное построение $P_{Ga} + V_{Ga} + V_p$.

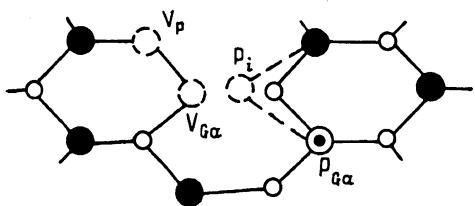


Рис. 4. Структура центра EL2 в GaP.

При легировании кислородом в процессе роста может образовываться комплекс, подобный приведенному в [10], так как при температуре проведения процесса ($800^\circ C$) P_p получает возможность смещаться к V_{Ga} , образуя P_i . Поэтому энергетическое положение этого ГЦ ниже того, который получается в процессе облучения.

Центры $E_c - 0.13$, $E_c - 0.22$, $E_c - 0.37$ эВ имеются и в $p^+ - n$ -переходе на GaP, образованном имплантацией Be^+ . Уровень $E_c - 0.41$ эВ связан с наличием азота, который может вводиться при отжиге под Si_3N_4 . Центр $E_c - 0.49$ эВ на-

блюдался только после отжига под Si_3N_4 . Центр $E_c - 0.82$ эВ в БШ не наблюдался. Этот центр может быть связан с термообработкой после имплантации, которая приводит к образованию более сложного комплекса по сравнению с $EL2$ [10] или к образованию комплекса с примесью.

Выводы. Проведенные эксперименты позволяют определить влияние каждой технологической операции на характеристики глубоких уровней в GaP в процессе изготовления $p^+ - n$ -структур методом ионной имплантации.

Предложена модель структуры глубоких центров, объясняющая полученные экспериментальные результаты изменения спектров глубоких уровней при определенных воздействиях.

Согласно этой модели, измеренные ГЦ имеют следующую структуру: $E_c - 0.13$ эВ — $\text{Si}_{\text{Ga}} + \text{P}_i$; $E_c - 0.22$ эВ — $\text{Si}_{\text{Ga}} + V_{\text{P}}$; $E_c - 0.37$ эВ — $V_{\text{Ga}} + V_{\text{P}}$; $E_c - 0.79$ эВ — $\text{P}_{\text{Ga}} + V_{\text{P}} + V_{\text{Ga}}$.

Список литературы

- [1] Omling P., Samuelson L., Grimmeis H. G. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 9. P. 5117—5122.
- [2] Thurber W. R., Forman R. A., Philips W. E. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 11. P. 7397—7340.
- [3] Ferenczi G., Pavelka T., Somogyi M. // Physica. 1983. V. 116B. P. 436—443.
- [4] Lang D. V., Kimerling L. C. // Appl. Phys. Lett. 1976. V. 28. N 5. P. 248—250.
- [5] Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М., 1977. 562 с.
- [6] Кольцов Г. И., Ладыгин Б. А., Юрчук С. Ю. и др. // Электрон. техн. Сер. 2. 1987. № 2. С. 63—67.
- [7] Calleja E., Munoz E., Jimenez B. et al. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. N 12. P. 5295—5301.
- [8] Fang Z.-Q., Schlesinger T. E., Milnes A. G. // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. N 11. P. 5047—5050.
- [9] Masse G., Lawrence M. F., Lacroix J. M. // J. Phys. Chem. Sol. 1988. V. 49. N 11. P. 1349—1353.
- [10] Min S.-K., Kim E. K., Cho H. Y. // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. N 9. P. 4422—4425.

Московский
институт стали и сплавов

Получена 19.07.1989
Принята к печати 15.12.1989