

ПОДПороГОВОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ ПРИ МОЩНОЙ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКЕ КРЕМНИЯ

Белявский В. И., Капустин Ю. А., Свиридов В. В.

Предлагается механизм подпорогового дефектообразования при широкополосной мощной импульсной фотонной обработке (ИФО) монокристаллов кремния, связанный с эффективным снижением активационного барьера образования пар Френкеля при множественном возбуждении валентных связей в окрестности узла решетки. Показано, что при интенсивности света $\sim 10^2$ Вт/см² основной вклад в дефектообразование дают двукратно возбужденные узлы, для которых снижение барьера составляет $1.0 \div 1.5$ эВ.

1. Как считается в [1-3], подпороговое дефектообразование в полупроводниковых кристаллах может иметь место при воздействии медленных электронов или рентгеновского излучения, вызывающих ионизацию внутренних электронных оболочек. Недавно в [4] сообщалось, что эффективное образование примесно-вакансионных комплексов (ПВК), известных как А- и Е-центры, происходит в приповерхностной области кремния при импульсной фотонной обработке (ИФО) ксеноновыми лампами с энергией фотонов ≤ 3 эВ, интегральной интенсивностью падающего излучения $I \geq 10^2$ Вт/см² ($\sim 10^{21}$ фот/см²·с) и длительностью $\sim 10^{-1}$ с. Образование ПВК (и, следовательно, пар Френкеля) происходило практически атермически, поскольку температура образцов (в зависимости от длительности ИФО) была в пределах 300—600 °С и распределена равномерно по объему [4, 5].

Необходимо отметить, что, хотя возникавшие при ИФО А-центры имели практически те же значения энергии термоионизации, сечения захвата электронов и энергии отжига, что и А-центры, возникающие при γ -облучении, температура максимумов в спектрах DLTS для А-центров, возникающих при ИФО и при γ -облучении, значительно различалась (≈ 200 и ≈ 80 К соответственно). Это, на наш взгляд, свидетельствует об изменении энтропийного вклада в процесс термоионизации А-центров, образованных при ИФО (как и в случае А-центров, введенных при механической обработке поверхности [6]), по сравнению с А-центрами, созданными при γ -облучении.

Образование ПВК с концентрацией $\sim 10^{15}$ см⁻³ [4] за доли секунды требует присутствия вакансий в количестве, на много порядков превышающем равновесное для кремния при данных температурах. Это однозначно свидетельствует о том, что при ИФО кремния происходит интенсивная генерация вакансий, механизм которой подлежит выяснению. Известные механизмы типа ионизационного [1-3] в данном случае не работают из-за низкой энергии квантов. Кроме того, ионизационный механизм должен проявляться преимущественно в р-Si [1], что не согласуется с экспериментом [4].

В настоящей работе предлагается механизм образования пар Френкеля в ковалентных полупроводниках под действием интенсивного освещения с энергией квантов, равной или незначительно превышающей ширину запрещенной зоны. Механизм может быть отнесен к классу кумулятивных [1-3]: его физическая сущность заключается в снижении активационного барьера для формирования пары Френкеля при множественном возбуждении валентных связей в окрестности данного узла кристаллической решетки.

2. Известно, что электронные состояния зоны проводимости в ковалентных полупроводниках аналогичны антисвязывающим молекулярным орбиталем [7]. Несмотря на то что при достижимых уровнях возбуждения в зону проводимости переходит лишь малая доля валентных электронов, для процессов, в которых существенно локальное разрыхление решетки кристалла вокруг одного из ее узлов, переход электронов из связывающих (валентных) в антисвязывающих состояния может существенно увеличивать скорость соответствующей реакции, приводя к фотостимулированной диффузии [8], электронно-стимулированной подвижности дислокаций [9] и т. п. Аналогичным образом при ИФО могут облегчаться переходы атомов из узлов решетки в междоузлия.

Важной особенностью ИФО стимулированного дефектообразования является то, что благодаря высокой интенсивности освещения основную роль могут играть многократно возбужденные узлы решетки. Назовем узел i -кратно возбужденным (i -узлом), если сумма кратностей возбуждения его валентных связей равна i . Связь считается однократно возбужденной, если на ней локализована дырка или избыточный электрон. Присутствие электронно-дырочной пары (ЭДП) в состоянии сплошного или дискретного спектра рассматривается как двукратное возбуждение связи и т. д. Возбужденная связь требует меньшей энергии для своего разрыва или переключения [9]. Поскольку основная доля энергии E_f образования пары Френкеля в алмазоподобных полупроводниках затрачивается на разрыв валентных связей [3] E_f должна уменьшаться с ростом степени возбуждения данного узла.

Оценим концентрацию возбужденных узлов в кремнии в условиях ИФО. Использовавшиеся в [4] ксеноновые лампы имеют практически равномерный спектр в полосе шириной $\hbar\omega_m \approx 3$ эВ. Коэффициент поглощения кремния на частоте ω_m составляет $\alpha \sim 10^5$ см $^{-1}$ [10]. Однако благодаря широкому спектру падающего излучения количество G ЭДП, возникающих в единице объема в единицу времени, довольно медленно спадает с глубиной x от поверхности. Оценки показывают, что вблизи поверхности характерная длина убывания G в 3—4 раза превышает α^{-1} , а при $\alpha x \gg 1$ спадает степенным образом ($\sim x^{-3/2}$, если принять квадратичную зависимость коэффициента поглощения от $\hbar\omega - E_g$, где ω — частота, E_g — ширина запрещенной зоны) за счет слабо поглощающихся компонент. Поэтому можно считать, что в интересующем нас приповерхностном слое толщиной ~ 1 мкм скорость генерации ЭДП практически однородна и по порядку величины составляет $G = \alpha I / \hbar\omega_m \sim 10^{26}$ см $^{-3} \cdot$ с $^{-1}$.

Если пренебречь диффузионным уходом неравновесных носителей из области генерации (ввиду слабой зависимости G от x), то стационарная концентрация ЭДП во время ИФО составит $N_{eh} = G\tau$, где τ — время жизни носителей. Принимая далекую от максимально возможной для чистого кремния оценку $\tau \sim 10^{-6}$ с, получаем $N_{eh} \sim 10^{20}$ см $^{-3}$. Иными словами, в каждый момент времени доля

$$\eta \sim vN_{eh} = I/I_c \sim 10^{-3} \quad (1)$$

всех валентных связей в приповерхностном слое будет находиться в возбужденном состоянии. Здесь $v \sim 10^{-23}$ см 3 — объем, приходящийся на один атом, а величина $I_c = \hbar\omega_m / \alpha v \sim 10^5$ Вт/см 2 имеет смысл интенсивности освещения, при которой практически все связи будут возбуждены. Кроме однократно возбужденных, будет наблюдаться заметное количество 2-узлов, т. е. узлов с двумя однократно возбужденными связями или с одной двукратно возбужденной связью. Если считать процессы последовательного возбуждения связей на данном узле независимыми, то доля 2-узлов составит $\eta_2 = \eta^2$, а доля i -узлов — $\eta_i = \eta^i$.

3. Примем для простоты, что обсуждавшееся выше уменьшение барьера E_f для формирования френкелевской пары зависит только от кратности возбуждения узла и равно ΔE_1 для 1-узлов, $\Delta E_1 + \Delta E_2$ для 2-узлов и т. д. Тогда полная скорость генерации пар Френкеля равна

$$\Gamma = \sum_i \Gamma_i = v^{-1} \sum_i \eta_i \nu_i \sim v^{-1} \nu_0 \sum_i \eta_i^i \exp(-E_f^{(i)}/T), \quad (2)$$

где Γ_i — скорость генерации пар i -узлами, $\nu_i \sim \nu_0 \exp(-E_i^{(i)}/T)$ — вероятность образования пары Френкеля на i -узле в единицу времени, ν_0 — константа порядка дебаевской частоты,

$$E_f^{(i)} = E_f - \sum_{j=1}^i \Delta E_j \quad (3)$$

— энергия образования пары на i -узле, T — температура в энергетических единицах.

Чтобы выделить наиболее эффективный канал генерации френкелевских пар, удобно использовать отношения последовательных слагаемых в сумме (2):

$$\Gamma_i/\Gamma_{i-1} = (I/I_c) \exp(\Delta E_i/T) = I/I_i, \quad (4)$$

где $I_i = I_c \exp(-E_i/T)$. Если бы снижение активационного барьера было прямо пропорционально кратности возбуждения узла, т. е. если бы все ΔE_i были оди-

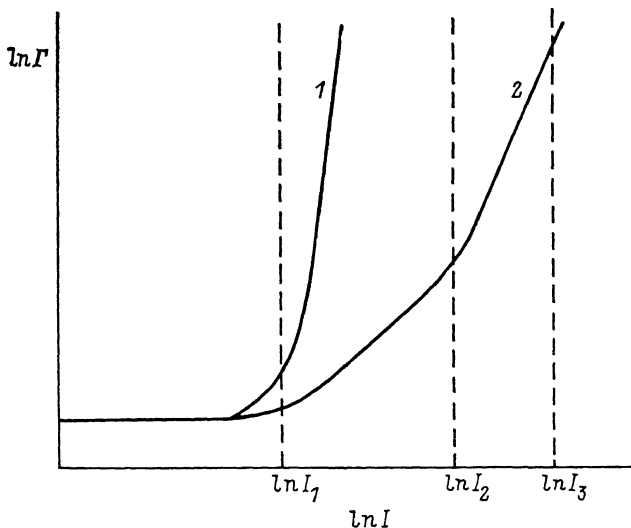


Рис. 1. Зависимость скорости генерации пар Френкеля Γ от интенсивности освещения.

1 — все ΔE_i равны, 2 — $\Delta E_1 > \Delta E_2 > \dots$, $T=78$ К.

наковы и равны ΔE_1 , то при интенсивности освещения $I < I_1$ в сумме (2) преобладало бы слагаемое с $i=0$, соответствующее генерации на невозбужденных узлах. Превышение критической интенсивности I_1 в этом случае привело бы скачком к доминированию слагаемых с максимальными кратностями возбуждения и, как следствие, к очень быстрому росту скорости генерации пар Френкеля при дальнейшем увеличении интенсивности (рис. 1).

Можно предположить, что в действительности должна иметь место тенденция к уменьшению ΔE_i с ростом i . В рамках обсуждаемого механизма снижение энергетических барьеров для атома происходит за счет и на величину порядка энергии возбуждения электронной подсистемы соответствующего узла [9]. С ростом степени возбуждения энергия системы растет, как правило, все медленнее, что хорошо известно для атомов и молекул. Так, для атома водорода разности между последовательными энергетическими уровнями электрона пропорциональны $(2n+1)/n^2 (n+1)^2$, где n — номер уровня.

Исходя из этого, мы предположим, что $\Delta E_1 > \Delta E_2 > \dots$. Тогда с помощью (4) легко видеть, что превышение интенсивностью значения I_1 приведет к доминированию в сумме (2) слагаемого с $i=1$, описывающего генерацию на 1-узлах и линейного по I ; дальнейший рост I до I_2 сделает преобладающим канал генерации через 2-узлы, эффективность которого пропорциональна I^2 , и т. д. В итоге график зависимости скорости генерации пар Френкеля от интенсивности в двойном логарифмическом масштабе будет состоять из участков с наклоном, равным примерно 0, 1, 2, ... (рис. 1).

Оценим кратность возбуждения узлов, дающих основной вклад в генерацию вакансий в условиях эксперимента (4). Для этого примем, что

$$\Delta E_i = E_f / i^s \zeta(s), \quad (5)$$

где константа $s > 1$ характеризует сгущение электронных термов узла с ростом степени возбуждения, а $\zeta(s) = \sum_{i=1}^{\infty} i^{-s}$ — нормировочный множитель, введенный с тем, чтобы $\Sigma \Delta E_i \approx E_f$.

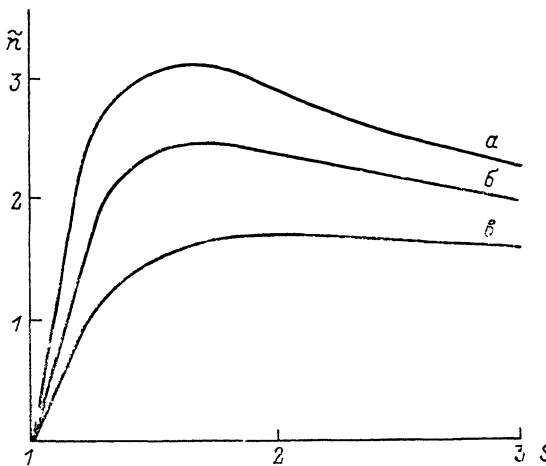


Рис. 2. Эффективная кратность возбуждения \tilde{n} как функция s и I .
 $a - I/I_c = 10^{-1}$; $b - I/I_c = 10^{-2}$; $c - I/I_c = 10^{-3}$.

Наибольшее слагаемое Γ_i в (2) должно превышать как Γ_{i-1} , так и Γ_{i+1} . Отсюда с помощью (4) и (5) получаем границы возможных значений i при данном I $\tilde{n}-1 < i < \tilde{n}$, где

$$\tilde{n} = [E_f / T \ln(I/I_c) \zeta(s)]^{1/s}. \quad (6)$$

Из рис. 2 видно, что \tilde{n} слабо зависит от s и очень слабо от наименее надежного параметра I/I_c . Рисунок позволяет сделать вывод, что в условиях эксперимента [4] пары Френкеля генерируются в основном двукратно возбужденными узлами. В свою очередь этот вывод дает возможность оценить снизу величины ΔE_1 и ΔE_2 . Поскольку при доминировании 2-узлов $\Gamma_2 > \Gamma_1$, из (4) получаем, что $\Delta E_2 \gg \gg T \ln(I/I_c) \sim 0.4$ эВ. Как обсуждалось выше, $\Delta E_1 > \Delta E_2$. Таким образом, активационный барьер для формирования пары Френкеля на 2-узле ниже обычного на $\Delta E_1 + \Delta E_2 \sim 1 \div 1.5$ эВ.

4. Как следует из развиваемой модели, богатую информацию о взаимодействии электронных возбуждений со смещениями атомов должна содержать зависимость $\Gamma(I)$. К сожалению, простой связи между измеряемой в эксперименте концентрацией образовавшихся ПВК N_A и величиной Γ не существует ввиду неоднородности распределения ЭДП и конкуренции процесса связывания вакансий в ПВК с процессами аннигиляции пар Френкеля, ухода вакансий на поверхность и в глубину кристалла и диссоциации ПВК. Кроме того, в эксперименте [4], по-видимому, имеет место насыщение дефектообразования, когда дальнейший рост интенсивности I не приводит к существенному увеличению N_A . При этом достигаемое значение N_A может быть заметно меньше полного числа примесных атомов N_{i0} даже при высоком пересыщении вакансиями. Действительно, простейшее кинетическое уравнение для N_A можно записать в виде

$$\dot{N}_A = \frac{v}{\tau_b} \bar{N}_v N_i - \frac{1}{\tau_d} N_A, \quad (7)$$

где $N_i = N_{i0} - N_A$ — концентрация не связанных в ПВК примесей, \bar{N}_v — эффективная концентрация вакансий, учитывающая их расход по другим каналам,

$\tau_a \sim v_0^{-1} \exp(U_a/T)$, $\tau_b \sim v_0^{-1} \exp((U_b/T) - \text{характерные времена диссоциации и образования ПВК, } U_a \text{ и } U_b - \text{соответствующие потенциальные барьеры [3].}$ Если пар Френкеля намного больше, чем свободных примесных атомов, то эффективная концентрация \bar{N}_V вакансий, избегающих аннигиляции и связывающихся с примесью, будет, очевидно, порядка N_i . Тогда стационарная ($\dot{N}_A=0$) концентрация ПВК, если она достигается во время ИФО, определится вытекающим из (7) соотношением

$$\frac{N_A}{N_{i0}} = \lambda \left(1 - \frac{N_A}{N_{i0}} \right)^2, \quad (8)$$

где

$$\lambda = v N_{i0} \tau_a \tau_b \sim v N_{i0} \exp \frac{U_a - U_b}{T}. \quad (9)$$

Если $\lambda \gg 1$, то $N_A \approx N_{i0}$, т. е. при достаточно продолжительном импульсе все примесные атомы могут оказаться связанными в ПВК. Если принять $N_{i0} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $T = 0.07 \text{ эВ}$ (около 800 К), то полное связывание возможно при $U_a - U_b \geq 1.0 \text{ эВ}$. Если же различие потенциальных барьеров для диссоциации и образования ПВК не столь велико, то $\lambda \ll 1$ и из (8) следует, что предельно достижимая концентрация ПВК в этом случае заметно меньше N_{i0} .

Список литературы

- [1] Вавилов В. С., Кекелидзе Н. П., Смирнов Л. С. Действие излучений на полупроводники. М., 1988. 191 с.
- [2] Емцев В. В., Машовец Т. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М., 1981. 248 с.
- [3] Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты. М., 1985. 304 с.
- [4] Капустин Ю. А., Колокольников Б. М., Свешников А. А., Злобин В. П. // ФТП. 1988. Т. 14. В. 9. С. 1708—1710.
- [5] Капустин Ю. А., Колокольников Б. М., Свешников А. А. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 2. С. 318—322.
- [6] Капустин Ю. А., Колокольников Б. М., Котов В. В., Медведков А. В. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 5. С. 871—874.
- [7] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Т. 1. М., 1983. 381 с.
- [8] Джафаров Т. Д. Фотостимулированные атомные процессы в полупроводниках. М., 1984. 134 с.
- [9] Белявский В. И., Даринский Б. М., Свиридов В. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. В. 4. С. 1088—1092.
- [10] Баранский П. И., Ключков В. П., Потыкевич И. В. Полупроводниковая электроника. Справочник. Киев, 1975. 704 с.

Воронежский государственный педагогический институт

Получена 13.11.1990
Принята к печати 21.03.1991