

нейтральному состоянию акцепторного центра железа. Отсутствие в спектре линии Fe^{2+} , которая должна соответствовать ионизованному состоянию центра, свидетельствует о малой степени заполнения акцепторной полосы, т. е. о том, что уровень Ферми находится в ее нижней части. Это соответствует малой по сравнению с концентрацией акцепторных центров железа плотности состояний в зазоре между положениями F в легированном и нелегированном образцах. Уровень Ферми в легированных железом образцах, полученных при $T_s = 380^\circ C$, по-видимому, привязан к акцепторной полосе железа, а значение $E_s = 0.80$ эВ указывает на положение этой полосы относительно E_c . Однако эта величина может оказаться верхней оценкой для $E_c - E_{Fe}$ (E_{Fe} — положение полосы железа), так как центры железа в основном нейтральны и F может быть зафиксирован ниже полосы железа. Центры железа могут, видимо, выступать и как центры рекомбинации, что уменьшает фотопроводимость легированного материала (рис. 1).

В отличие от железа примесные атомы европия увеличивают электропроводность $a-Si(H)$, но легирующий эффект, как и для железа, возрастает при увеличении T_s (см. рис. 1 и таблицу). Коэффициент термоэдс и оптическая ширина запрещенной зоны не зависят от легирования. Все это означает, что введение европия в $a-Si(H)$ сдвигает уровень Ферми к E_c (для образца, полученного при $T_s = 380^\circ C$, $E_s = 0.25$ эВ). Действие примеси европия можно объяснить образованием в щели подвижности $a-Si(H)$ полосы донорных уровней, электроны с которых заселяют нижележащие пустые состояния и поднимают уровень Ферми. Эффективность легирования в такой модели должна возрастать при уменьшении концентрации собственных дефектов, что и проявляется в зависимости F от температуры подложки в легированных европием образцах (см. таблицу).

Мессбауэровские спектры ^{151}Eu в $a-Si(H)$ (рис. 2, б) состоят из двух линий, отвечающих Eu^{2+} ($\delta = -11.7$ мм/с) и Eu^{3+} ($\delta = -1.7$ мм/с, оба сдвига относительно Eu_2O_3). Эти линии относятся к нейтральному и ионизованному состояниям донорного центра европия соответственно. В образовании химических связей участвуют два $6s$ -электрона, а один из $4f$ -электронов европия играет роль донорного электрона.

Таким образом, железо и европий образуют в $a-Si(H)$ электрически активные центры, нейтральное состояние которых соответствует ионам с полузаполненной оболочкой $3d^5$ для железа и $4f^7$ для европия. Различный характер (акцепторный или донорный) электрической активности центров железа и европия, по-видимому, следует связывать с различием свойств полузаполненных оболочек $3d$ и $4f$ этих элементов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродски. М., 1982. 419 с.
- [2] Hydrogen amorphous silicon Electronic and transport properties / Ed. by J. Pankove. N. Y.—London, 1984. 437 p.
- [3] Насрединов Ф. С., Мездрогина М. М., Подхалюзин В. П., Сергеев П. П. Мессбауэровское исследование примесных атомов железа в аморфном кремнии. — ФТТ, 1986, т. 28, в. 8, с. 2543—2546.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получено 18.05.1987
Принято к печати 2.06.1987

ФТП, том 22, вып. 1, 1988

О МЕХАНИЗМЕ ДИФФУЗИИ БОРА В КАРБИДЕ КРЕМНИЯ

Константинов А. О.

Диффузия бора является одним из основных методов создания $p-n$ -переходов на карбиде кремния и исследовалась в большом количестве экспериментальных работ [1-6]. В этих работах был установлен ряд аномальных особен-

ностей процесса диффузии, которые до настоящего времени не получили адекватного теоретического объяснения. Наиболее существенной аномалией является наличие нелокальной зависимости коэффициента диффузии бора от его концентрации: скорость диффузионного переноса бора не только определяется величиной концентрации c_B и ее градиентом, но и существенно зависит от концентрации бора на поверхности кристалла, c_B^S , $D_B = f(c_B, c_B^S)$. Зависимость коэффициента диффузии от c_B^S столь сильна, что вид профилей диффузионного распределения бора с изменением c_B^S кардинально изменяется. Авторы [5, 6] предположили, что эти аномалии связаны с наличием целого ряда различных ассоциатов бора, из которых наиболее подвижным является $B_C - V_C$, а также с генерацией избыточных вакансий вследствие донорно-акцепторного взаимодействия.

В настоящей работе показано, что наблюдаемые явления находят естественное объяснение в рамках модели диффузии примеси в составе подвижных примесно-дефектных ассоциатов одного типа. Предполагается, что бор в решетке SiC может перемещаться только в составе такого ассоциата. В процессе диффузии в объеме кристалла ассоциаты распадаются и объем кристалла сильно обогащается собственными дефектами. Следствием накачки неравновесных собственных дефектов является увеличение вероятности перехода бора в подвижный ассоциат.

Для рассматриваемого процесса нами было получено аналитическое выражение для нелокального концентрационно-зависимого коэффициента диффузии бора в SiC $D_B = f(c_B, c_B^S)$ и рассчитаны профили распределения бора, хорошо согласующиеся с экспериментальными. Формальная схема описания качественно сходна с рассмотренной ранее для кремния в работах Йошиды [7], Морхеда и Левра [8].

1. *Формальная схема описания процесса диффузии.* В настоящее время отсутствуют прямые экспериментальные данные о диффузионно-подвижном состоянии бора при высокой температуре. Мы будем предполагать, что такое состояние является ассоциатом атома бора с точечным дефектом решетки. Наиболее простая модель образования такого ассоциата, которую мы и рассмотрим далее, описывается уравнением реакции



где B , D и A — бор, точечный дефект и ассоциат, c_B , c_D , c_A — соответствующие концентрации, $k(T)$ — константа равновесия. Сначала мы предположим, что образующийся ассоциат достаточно прочен, т. е. проходит без распада расстояние, заметно превышающее постоянную решетки. Тогда потоки примеси и дефектов в объем кристалла оказываются коррелированными. После распада примесно-дефектного ассоциата образуется избыточный точечный дефект. Если концентрация диффундирующей примеси достаточно велика, то избыточные дефекты не успевают стекать на поверхность и их концентрация в объеме кристалла становится существенно выше равновесной. Полагая, что бор может перемещаться в решетке SiC только в составе ассоциата с дефектом, можем записать уравнения непрерывности в виде

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} + \frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \right], \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_D}{\partial t} + \frac{\partial c_A}{\partial t} - \frac{\partial c_B}{\partial t} = D_D \frac{\partial^2 c_D}{\partial x^2}. \quad (3)$$

Будем предполагать, что концентрация диффузионно-активных ассоциатов мала по сравнению с концентрацией примеси в узлах решетки $c_B \gg c_A$.

Поскольку интересующий нас процесс накачки избыточных дефектов происходит только в сильно легированной бором области, то в этой области разумно полагать также $c_B \gg c_D$ и исключить соответствующие члены в левой части диффузионных уравнений (2) и (3). Приравняв правые части (2) и (3), после интегрирования получаем

$$D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} = -D_D \frac{\partial c_D}{\partial x}. \quad (4)$$

Константу интегрирования мы приравняли нулю из физических соображений. Полагая, что поверхностная концентрация дефектов есть термодинамически равновесная величина $c_D^s = c_D^e$, из уравнения (4) получаем локальную связь концентрации примеси и дефектов

$$c_D = \frac{c_B^s + a}{c_B + a} c_D^e, \quad (5)$$

где a — критическая концентрация бора, $a = (D_D/D_A) k(T)$. С учетом принятых допущений уравнение (2) легко приводится к традиционному виду уравнения концентрационно-зависимой диффузии

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_B(c_B) \frac{\partial c_B}{\partial x} \right], \quad (6)$$

где

$$D_B(c_B) = \frac{D_A}{k} c_D \left[1 + \frac{\partial c_D / \partial x}{\partial c_B / \partial x} \frac{c_B}{c_D} \right]. \quad (7)$$

Используя распределение дефектов (5), получаем

$$D_B = D_D c_D \frac{c_B^s + a}{(c_B + a)^2}. \quad (8)$$

В пределе низкой поверхностной концентрации $c_B^s \ll a$ коэффициент диффузии постоянен и равен D_B^i ,

$$D_B^i = \frac{D_D c_D}{a}. \quad (9)$$

Отметим, что при высокой поверхностной концентрации бора $c_B^s > a$ одновременно происходит ускорение диффузии на «хвосте» диффузионного распределения и замедление у поверхности на один и тот же множитель E ,

$$E = 1 + c_B^s/a. \quad (10)$$

Профили диффузионного распределения бора находились численным решением уравнения (6) с концентрационной зависимостью $D_B(c_B)$ (8) и граничными условиями $c_B = c_B^s$ при $x=0$ и $c_B=0$ при $x=\infty$. Зависимость нормированной концентрации бора $\tilde{c}_B = c_B/a$ от диффузионной переменной $\lambda = x/2\sqrt{ED_B^i t}$ находилась непосредственным интегрированием (6) по методу Рунге—Кутты четвертого порядка. Результаты расчетов представлены на рис. 1. При низких поверхностных концентрациях бора $c_B^s \ll a$ зависимости $c_B(\lambda)$ приближаются к стандартному erfc -распределению. С ростом c_B^s вблизи поверхности появляется участок крутого спада. Асимптотическое решение для $\lambda > 1$, $c_B^s \gg 1$ близко к зависимости $c_B = 0.5 a \text{erfc}(\lambda)$.

Обсудим применимость сделанных при расчете допущений. Может показаться неожиданным, что концентрация дефектов не стремится к нулю при $x \rightarrow \infty$. Это следствие того, что нас интересовала лишь область высокой концентрации бора $c_B \gg a \gg c_D$. За пределами фронта диффузии бора уравнение непрерывности для потока дефектов есть обыкновенное диффузионное уравнение с постоянным коэффициентом диффузии, поскольку второй и третий члены в левой части (3) обращаются в нуль. Коэффициенты диффузии точечных дефектов обычно на много порядков превосходят коэффициенты диффузии примесей, поэтому при $c_B \ll a$ с хорошей точностью

$$c_D = c_D^e \text{erfc}(x/2\sqrt{D_D t}). \quad (11)$$

В расчете мы пренебрегли скоростью стока неравновесных точечных дефектов на дислокации и другие несовершенства в объеме кристалла по сравнению со скоростью стока на поверхность. Это оправдано, поскольку среднее расстояние между дислокациями в качественных кристаллах карбида кремния составляет десятки—сотни микрометров, что превосходит типичные глубины диффузии.

2. *Сопоставление с экспериментальными результатами.* В экспериментальных работах по исследованию диффузии бора в SiC отмечается, что глубина залегания слоя с заданной концентрацией пропорциональна квадратному корню из времени диффузии [3-6]. Обсуждавшиеся выше процессы захвата неравновесных точечных дефектов на различного рода «ловушки» нарушают инвариантность диффузионных уравнений относительно x/\sqrt{t} . Исключение этих процессов из рассмотрения имеет, таким образом, определенное экспериментальное обоснование.

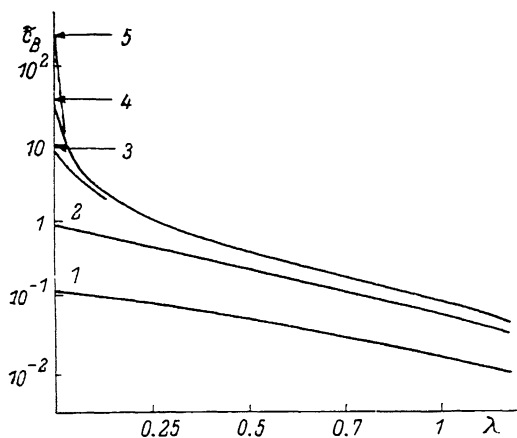


Рис. 1. Профили примеси для поверхностной концентрации.
 c_B^S/a : 1 — 0.12, 2 — 0.91, 3 — 9.1, 4 — 40, 5 — 250.

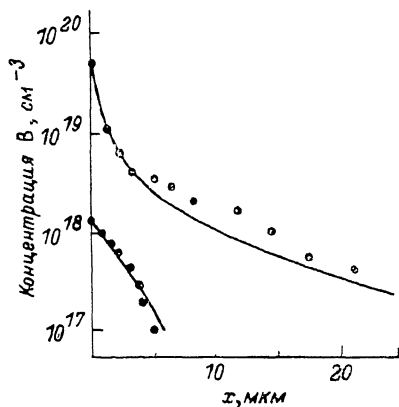


Рис. 2. Экспериментальные (сплошные линии) и расчетные (точки) профили распределения бора для поверхностных концентраций 1.2×10^{18} и $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Величина критической концентрации бора $a = 1.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Профили диффузионного распределения бора [3-6] при высокой поверхностной концентрации характеризуются наличием «быстрой» объемной и «медленной» приповерхностных ветвей. При низкой поверхностной концентрации $c_B^S < 10^{18} \text{ см}^{-3}$ профиль близок к стандартному erfc -распределению, а глубина проникновения значительно меньше. Эти данные хорошо согласуются с полученными в предыдущем разделе результатами. Экспериментальные (1950°C , 4 ч) и расчетные профили для величин поверхностной концентрации бора $1.2 \cdot 10^{18}$ и $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ приведены на рис. 2. При численном расчете предполагалось, что величина критической концентрации бора $a = 1.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Предлагаемая модель диффузии бора хорошо объясняет также экспериментальные данные по диффузионной «разгонке» бора в карбиде кремния [9]. В работе [9] диффузия бора проводилась в две стадии. На первой стадии бор вводился традиционным способом — из насыщенного пара. На второй стадии диффузионный отжиг проводился в чистых условиях, т. е. в среде, не содержащей бора. При этом диффузия замедлялась. Замедление было особенно сильным, когда удалялся приповерхностный сильно легированный бором слой. Согласно нашей модели, высокая скорость диффузии бора в объеме кристалла определяется накачкой неравновесных точечных дефектов из приповерхностного сильно легированного слоя. Частичное или полное удаление этого слоя приводит к ослаблению или исчезновению эффекта накачки и к замедлению диффузии.

При высоких температурах диффузии ($T > 2000 \div 2100^\circ\text{C}$) вид профилей диффузии бора несколько изменяется. В дополнение к рассмотренным выше

особенностям, проявляющимся в низкотемпературных ($T < 2000$ °С) профилях, высокотемпературные диффузионные профили имеют область замедления диффузии на «хвосте» объемной ветви распределения. Этот эффект может быть связан как с влиянием на диффузию встроенного поля, так и со стоком неравновесных точечных дефектов на дислокации и другие несовершенства. Предложенная в настоящей работе модель не учитывает эти процессы. Заметим также, что, пренебрегая эффектом встроенного поля, мы фактически предполагаем малую степень ионизации бора при температуре диффузии.

Известно, что введение в паровую фазу избытка кремния ускоряет диффузию бора [3]. Это можно понимать как следствие увеличения равновесной концентрации собственных дефектов s_b . Наша модель, следовательно, может соответствовать двум альтернативным вариантам — накачке избыточных углеродных вакансий или же накачке межузельных атомов кремния. Однозначная идентификация типа диффузионно-активных ассоциатов может быть проведена установлением типа избыточных точечных дефектов, генерируемых в объеме кристалла при диффузии бора.

Автор благодарит Ю. А. Водакова, Г. А. Ломакину и Е. Н. Мохова за полезные обсуждения.

Л и т е р а т у р а

- [1] Водаков Ю. А., Ломакина Г. А., Мохов Е. Н., Ренфман М. В. Диффузия бора в алюминия в n -SiC. — ФТТ, 1966, т. 8, в. 4, с. 1298—1299.
- [2] Potter R. M., Blank I. M., Addamiano A. — J. Appl. Phys., 1969, v. 40, N 5, p. 2252—2257.
- [3] Мохов Е. Н., Водаков Ю. А., Ломакина Г. А., Одинг В. Г., Холуянов Г. Ф., Семенов В. В. Диффузия бора в карбиде кремния. — ФТП, 1972, т. 6, в. 3, с. 482—487.
- [4] Мохов Е. Н., Рамм М. Г., Усманова М. М., Зверев Б. П., Жумаев Г. Влияние азота на диффузию бора в карбиде кремния. — В кн.: Матер. II Всес. совещ. «Шпрокозонные полупроводники». Л., 1980, с. 316—320.
- [5] Симахин Ю. Ф., Зверев Б. П., Жумаев Н., Усманова М. М., Мохов Е. Н., Рамм М. Г. Исследования диффузионного распределения бора в карбиде кремния. — В кн.: Свойства легированных полупроводников / Под ред. В. С. Земскова. М., 1977, с. 240.
- [6] Мохов Е. Н., Водаков Ю. А., Ломакина Г. А., Одинг В. Г., Семенов В. В., Соколов В. И. Современные представления о полупроводниковых свойствах карбида кремния. — В кн.: Матер. II Всес. совещ. «Шпрокозонные полупроводники». Л., 1980, с. 164—184.
- [7] Yoshida M. — J. Appl. Phys., 1977, v. 48, N 6, p. 2169—2174.
- [8] Morehead F. F., Lever R. F. — Appl. Phys. Lett., 1986, v. 48, N 2, p. 151—153.
- [9] Мохов Е. Н. Диффузия примесей в карбиде кремния. — Автореф. канд. дис. Л., 1974.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получено 18.05.1987
Принято к печати 2.06.1987

ФТП, том 22, вып. 1, 1988

ОСОБЕННОСТИ СТАЦИОНАРНОЙ ФОТОПРОВОДИМОСТИ АМОРФНОГО ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

Балагуров Л. А., Омеляновский Э. М.,
Осташко С. А., Стариков М. Н., Стыс Л. Е.

В настоящее время уже значительное количество работ посвящено изучению стационарной фотопроводимости a -Si : H [¹⁻⁴]. Такие исследования могут дать важную информацию как о механизмах рекомбинации, так и о плотности состояний в псевдозапрещенной зоне a -Si : H. Однако до сих пор отсутствует единая точка зрения по поводу интерпретации имеющихся экспериментальных данных. В частности, дискутируется вопрос о причинах неизменности показателя люксамперной характеристики (ЛАХ) β в широком интервале интенсивностей возбуждающего света [²]. В [²] показано, что такое поведение β в