

ПРИМЕНЕНИЕ ЕМКОСТНОЙ МЕТОДИКИ DLTS К ИССЛЕДОВАНИЮ ПОЛУПРОВОДНИКОВ С НЕОДНОРОДНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПРИМЕСЕЙ (ДЕФЕКТОВ)

Антонова И. В., Васильев А. В., Панов В. И., Шаймеев С. С.

Проведен теоретический анализ температурной зависимости концентрации заряженных центров с глубокими уровнями в запрещенной зоне для случая неоднородного распределения центров по объему кристалла. Показано, что если центры собраны в скопления, то с изменением температуры T меняется средняя концентрация заряженных глубоких уровней N_{Γ_U} . Измерение зависимости $N_{\Gamma_U}(T)$ дает возможность рассчитывать параметры, характеризующие скопления примесей (дефектов). Разработанная методика применена для тестирования и исследования неоднородностей, содержащихся в кремнии, облученном нейтронами (разупорядоченные области с дивакансионным ядром), легированном золотом в процессе выращивания (скопления дефектных центров с участием атомов золота).

Знание параметров дефектов и примесей, вносящих в запрещенную зону полупроводников глубокие уровни (Γ_U), необходимо для прогнозирования поведения полупроводниковых кристаллов и приборов на их основе при различных видах воздействия (в том числе и радиационных). В настоящее время для экспериментального определения параметров Γ_U (положения в запрещенной зоне уровня, сечения захвата носителей заряда, концентрации и т. д.) используются методики (эффект Холла, емкостные методы, фотопроводимость и др.), основанные на изменении зарядового состояния Γ_U под воздействием внешнего фактора (температуры, электрического поля, фотовозбуждения и т. д.). Каждая из методик, хорошо работающая с определенным классом образцов, позволяет определить параметры Γ_U с той степенью достоверности, с какой исследуемый кристалл находится в соответствии с модельными представлениями, на основе которых разработан математический аппарат, используемый при интерпретации экспериментальных результатов. Практически для всех методик хорошо разработан математический аппарат в случаях равномерного распределения электрически активных центров по объему кристалла и зависимости концентрации только от одной из координат [1].

Как показали экспериментальные исследования последних лет (см., например, [2, 3]), примеси в полупроводниковых кристаллах часто распределяются неоднородно. В процессе выращивания кристалла неравномерно распределяются так называемые неконтролируемые примеси — кислород, углерод и др. [4]. Часто имеет место образование скоплений примесей, специально вводимых в материал (осаждение на дислокации, внутреннее гетерирование, образование преципитатов). Процессы перестройки примесных ассоциаций снижают стабильность работы приборов [5]. Радиационные дефекты также могут быть распределены неравномерно, например, при облучении нейтронами и другими частицами. Возможность выявления неоднородности в распределении электрически активных примесей и дефектов, определение их параметров имеют большое практическое значение для контроля выращиваемых кристаллов, для разработки методов повышения надежности и стабильности работы полупроводниковых приборов.

Известные в литературе теоретические и экспериментальные исследования неоднородных полупроводников (см., например, [6-10]) ограничены, с одной стороны, кристаллами с относительно высоким содержанием неоднородностей (скоплений) дефектов, а, с другой стороны, применением «классических» методов (эффекта Холла, рекомбинации неравновесных носителей заряда).

В данной работе рассмотрен случай слабо компенсированного полупроводника. Предполагается, что компенсирующие дефекты распределены по объему кристалла неравномерно. Рассмотрим для определенности полупроводник n -типа, в котором, кроме равномерно распределенной по объему легирующей примеси в концентрации N_D , содержится еще акцепторная примесь (или дефект), создающая глубокий уровень в запрещенной зоне. Предположим, что эта примесь сосредоточена в основном в некоторых локальных областях (ЛО), концентрацию и размер которых обозначим через $N_{ЛО}$ и L соответственно. Пусть распределение концентрации примеси вблизи ЛО имеет вид $M_{\Gamma} F(r)$, где M_{Γ} — полное число акцепторной примеси, содержащейся в одной ЛО, а цен-

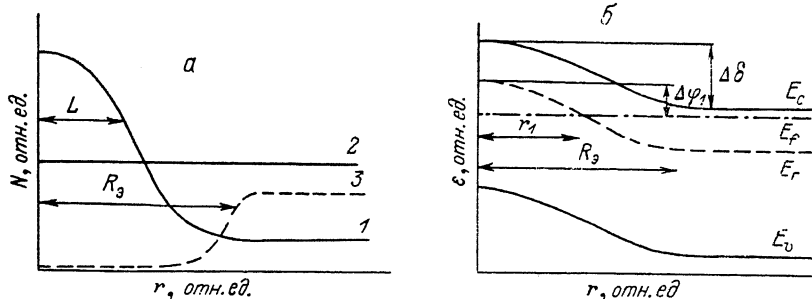


Рис. 1. Зависимость концентраций ГУ N_{Γ} (1), легирующей примеси N_D (2) и свободных носителей заряда n (3) от расстояния r до центра ЛО (а), «искривление» энергетической зоны в окрестностях ЛО (б).

R_3 — радиус экранирования, $\Delta\varphi_1$ — высота потенциального барьера, E_{Γ}^{-} — положение ГУ в запрещенной зоне.

трально-симметричная функция $F(r)$ удовлетворяет условию $\int_V F(r) dV = 1$,

где r отсчитывается от центра ЛО, а символ V под знаком интеграла означает, что интегрирование ведется по всему объему. Тогда средняя концентрация по всему кристаллу равна

$$\bar{N}_{\Gamma\Gamma} = N_{ЛО} M_{\Gamma} \int_V F(r) dV = N_{ЛО} \underline{M}_{\Gamma}, \quad (1)$$

а средняя концентрация заряженных ГУ в равновесном состоянии выражается в виде

$$\bar{N}_{\Gamma\Gamma}^{-} = N_{ЛО} M_{\Gamma} \int_V F(r) f(T, E_f - E_{\Gamma}) dV, \quad (2)$$

где f — вероятность заполнения ГУ, зависящая от температуры T , при которой проводится эксперимент, и от разности между положениями уровня E_{Γ} и уровня Ферми в запрещенной зоне. Величина $(E_f - E_{\Gamma})$ в общем случае зависит от соотношения концентраций N_D и $N_{\Gamma\Gamma}(r)$, т. е. от координаты. Пусть функция распределения примеси (дефектов) в ЛО задается функцией Гаусса

$$F(r) = \frac{1}{\pi^{3/2} L^3} \exp\left(-\frac{r^2}{L^2}\right). \quad (3)$$

Решая совместно уравнение Пуассона и электронейтральности для распределения ГУ (3), получаем, что между центральной областью ЛО и матрицей появляется потенциальный барьер (рис. 1), высота которого составляет

$$\Delta\varphi = (E_c^n - E_{fm}) - (E_c^- - E_{fЛО}) = kT \ln(n_m/n_{ЛО}), \quad (4)$$

где $E_{f\text{ЛО}}$ и $E_{f\text{м}}$, $n_{\text{ЛО}}$ и $n_{\text{м}}$ — положения уровней Ферми относительно дна зоны проводимости и значения концентраций свободных носителей заряда в центре ЛО и в матрице соответственно. Как правило, при определении параметров ГУ емкостными методами используются образцы, для которых выполняется условие $N_{\text{ГУ}} \ll N_D$. Это означает, что $n_{\text{м}} \simeq N_D$. Если $n_{\text{ЛО}} \sim N_D$, то $\Delta\varphi < kT$, и искривлением энергетических зон можно в этом случае пренебречь. В противном случае, когда $n_{\text{ЛО}} \ll N_D$, $\Delta\varphi \gg kT$, потенциал может быть существен и достигает максимального значения $\Delta\varphi_{\text{м}} = E_c - E_{\text{Г}}$ при $T \sim 0$ К. ЛО окружена областью обеднения с характерным размером, равным дебаевскому радиусу экранирования

$$R_0 = \sqrt{\epsilon_a \Delta\varphi / 2\pi |e| N_D}, \quad (5)$$

где ϵ_a — абсолютная диэлектрическая проницаемость среды, e — заряд электрона.

В случае, когда в центре ЛО концентрация ГУ $N_{\text{ГУ}} > N_D$, ЛО условно можно разделить на две области (рис. 1): «внутреннюю» область — часть ЛО, для которой уровень Ферми лежит ниже ГУ; «внешнюю» — часть, где уровень Ферми выше ГУ. Сделаем оценки вклада каждой из областей в полный заряд, находящийся на ЛО. В центральной части концентрация заряженных глубоких центров (ГЦ) примерно равна N_D , тогда число заряженных ГЦ в этой области составит $M_1 = 4/3 \pi r_1^3 N_D$, где r_1 — координата пересечения уровня Ферми с ГУ. Число заряженных ГЦ «внешней» части ЛО можно найти из выражения

$$M_2 = M_{\text{Г}} \int_{r_1}^{\infty} F(r) 4\pi r^2 dr. \quad (6)$$

Подставляя (3) в (6) и интегрируя, получаем

$$M_2 = \frac{4M_{\text{Г}}}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{r_1}{2L} \exp\left(-\frac{r_1^2}{L^2}\right) + \frac{\sqrt{\pi}}{4} \operatorname{erfc} \frac{r_1}{L} \right]. \quad (7)$$

Преобразуем выражение для M_2 к виду

$$M_2 = \frac{2M_{\text{Г}}}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2} \left[z + \frac{1}{2z} \sqrt{\pi} z e^{z^2} \operatorname{erfc} z \right] \simeq \frac{2M_{\text{Г}}}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2} P(z), \quad (8)$$

где $z = \frac{r_1}{L}$; $P(z) = \left(z + \frac{0.44}{z} \right)$, так как $z e^{z^2} \operatorname{erfc} z \simeq 0.4 \div 0.5$ при $z > 1$.

Оценки показывают, что если концентрация ГУ в центре ЛО $N_{\text{ГУ}} \gg N_D$, то $M_1 < M_2$, и, следовательно, основной вклад в заряд дает «внешняя» часть ЛО. Величина r_1 может быть определена из выражения (5), если вместо $\Delta\varphi$ подставить $\Delta\varphi_1 = \Delta\varphi - (E_{\text{Г}} - E_f)$, или с учетом (4) в случае, когда $N_1 \ll N_D$, $N_{\text{ГУ}}$ [где $N_1 = N_c \exp(-E_{\text{Г}}/kT)$, N_c — плотность состояний в зоне проводимости], получим

$$\Delta\varphi_1 = kT \ln \left(\frac{3M_{\text{Г}}}{4\pi L^3 N_D} - 1 \right). \quad (9)$$

Температурную зависимость концентрации ГУ $\bar{N}_{\text{ГУ}}$ можно представить в виде

$$\ln \bar{N}_{\text{ГУ}} = \ln \left[\frac{M_{\text{Г}} N_{\text{ЛО}}}{\sqrt{\pi}} P(z) \right] - \frac{\epsilon_a k \ln \left(\frac{3M_{\text{Г}}}{4\pi L^3 N_D} - 1 \right)}{2\pi e N_D L^2} T. \quad (10)$$

Как видно из (10), температурная зависимость $\bar{N}_{\text{ГУ}}$ задается в основном вторым членом, причем с ростом температуры измеряемая концентрация заряженных ГУ уменьшается. Физически это означает, что по мере увеличения температуры все меньшая доля центров претерпевает перезарядку в процессе проведения эксперимента. В перезарядке участвуют лишь центры, расположенные на «хвосте» распределения Гаусса и (если есть) в матрице кристалла.

Традиционный способ определения параметров ГУ по эффекту Холла в данном случае не пригоден, так как этот метод работает, во-первых, когда $N_1 \gg N_D$; во-вторых, требует относительно большого интервала температур; в-третьих, в этом случае нет возможности получить простые зависимости от температуры типа (10). Впрочем, если знать точное положение уровня, то холловские измерения позволяют выявить локально-неоднородное распределение примеси [11]. Наиболее удобными для определения концентрации заряженных центров являются емкостные методики, в частности DLTS [12]. Температурный интервал, в котором прописывается пик DLTS, относительно мал по сравнению с самой температурой, измерения проводятся при температурах, когда выполняется условие $N_1 \ll N_D$, и, следовательно, метод DLTS можно использовать для определения концентрации заряженных центров в материалах с ЛО.

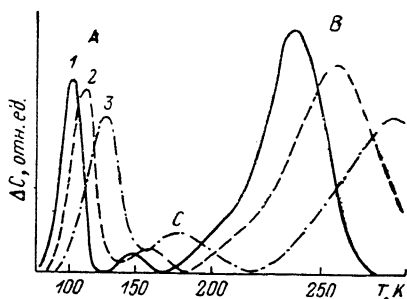
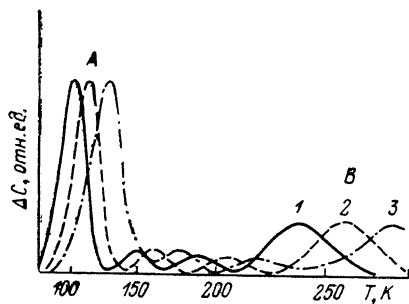


Рис. 2. Спектры DLTS для кремния, облученного электронами, снятые при разных «временных окнах».

$t_1/\Delta t=10$; t_1 , мс: 1 — 1, 2 — 0.1, 3 — 0.01. А — комплекс фосфора с вакансией, В — дивакансия.

Рис. 3. Спектры DLTS для кремния, облученного реакторными нейтронами, снятые при разных «временных окнах».

$t_1/\Delta t=10$; t_1 , мс: 1 — 1, 2 — 0.1, 3 — 0.01. А — комплекс фосфора с вакансией, В — дивакансия, уровень $E_v-0.39$ эВ, С — дивакансия, уровень $E_v-0.23$ эВ.

В методе DLTS температуру наблюдения уровня удобно варьировать, меняя величину «временного окна» Δt (по определению, $\Delta t=t_1-t_2$, где t_1, t_2 — моменты времени, в которые измеряются значения емкости C_1 и C_2 на кривой релаксации емкости при фиксированной температуре, из которых формируется сигнал DLTS $\Delta C=C_1-C_2$). Изменение Δt должно проводиться таким образом, чтобы сохранялось отношение t_1/t_2 , так как это отношение входит в качестве параметра в выражение для определения концентрации ГУ методом DLTS. Уменьшение Δt приводит к сдвигу пика DLTS в сторону более высоких температур и, как показывает приведенное выше рассмотрение, к уменьшению высоты пика, если соответствующие ГЦ собраны в скопления.

Данные, приведенные на рис. 2 и 3, являются экспериментальным подтверждением полученного вывода. Представлены спектры DLTS, снятые при разных «временных окнах» на кристаллах кремния, облученного электронами с энергией 3.5 МэВ (рис. 2) и быстрыми нейтронами реактора (рис. 3). В первом случае вводимые дефекты распределены однородно по кристаллу и, как видно из рисунка, амплитуда сигнала постоянна. В случае нейтронного облучения, как известно, вводятся разупорядоченные области (РО) и амплитуда пиков уменьшается при уменьшении «временного окна».

В выражение (10) входят три неизвестных параметра ЛО: число акцепторной примеси (дефектов), содержащееся в одной ЛО M_G , концентрация ЛО N_{LO} и характерный размер L . Аппроксимируя экспериментальную зависимость концентрации ГЦ от температуры в виде

$$\ln N = A - BT \quad (11)$$

и определив величины A и B , можно получить два уравнения для определения параметров ЛО. Однако число неизвестных больше числа уравнений, и поэтому для однозначного определения всех параметров ЛО необходимо использовать дополнительные данные, позволяющие независимым способом получить одну

из неизвестных величин. Это легко сделать в случае нейтронного облучения, когда концентрацию ЛО (или РО) можно определить, зная дозу облучения [13].

Были проведены измерения методом DLTS на образцах кремния с удельным сопротивлением 1 Ом·см, облученных нейтронами (доза $\Phi = 1.2 \cdot 10^{14}$ см⁻², $N_{\text{ЛО}} = 1.8 \cdot 10^{13}$ см⁻³). Из температурной зависимости концентрации уровня дивакансии $E_c - 0.39$ эВ (рис. 3) получены значения $A = 36.52$ и $B = 0.0162$ К⁻¹ и с учетом (10) определены параметры РО $M_T = 160$, $L = 2.6 \cdot 10^{-6}$ см, что соответствует локальной концентрации дивакансий в центре РО $N_{\text{Гу}} = 2 \cdot 10^{18}$ см⁻³.

Выше был рассмотрен случай, когда электрически активная примесь (дефект) имеет один глубокий уровень в запрещенной зоне. Однако некоторые примеси вносят в запрещенную зону два и более уровня (например, золото дивакансии и т. д.). Также часто реализуется ситуация, когда в кристалле одновременно находятся две примеси с различными уровнями в запрещенной зоне. Поэтому представляет интерес исследовать влияние локально-неоднородного распределения на измеряемую концентрацию примеси, имеющей два уровня, а также в случае присутствия другого вида дефекта с менее глубоким уровнем.

Математический анализ показывает, что для многозарядного дефекта потенциальный барьер ЛО будет определяться более глубоким уровнем, а на втором уровне будет находиться заряд на расстоянии r от центра ЛО, большем некоторого r_2 (r_2 определяется аналогично r_1 для уровня E_2 , $r_2 > r_1$), которое зависит от высоты потенциального барьера и положения мелкого уровня:

$$\Delta\varphi_2 = \Delta\varphi - (E_2 - E_f) = \Delta\varphi_1 + (E_1 - E_2), \quad (12)$$

где E_2 — положение мелкого уровня. Из (12) следует, что если $\Delta\varphi_1 \gg E_1 - E_2$, то концентрация мелкого уровня должна иметь такую же зависимость от температуры, что и для глубокого. В противном случае ($\omega\varphi_1 \ll E_1 - E_2$) температурная зависимость концентрации $N_{\text{Г}2}$ будет практически отсутствовать. Действительно, при исследовании образцов, облученных нейтронами, была обнаружена температурная зависимость концентрации более глубокого уровня дивакансии $E_c - 0.39$ эВ и практически отсутствовала для верхнего уровня $E_c - 0.23$ эВ (рис. 3). Это обусловлено тем, что при температурах, при которых прописываются спектры DLTS, $\Delta\varphi_1 < E_{w(0.39)} - E_{w(0.23)}$ ($\Delta\varphi_1 = 0.06$ эВ, $E_1 - E_2 = 0.16$ эВ). Температурная зависимость измеряемой концентрации других дефектов (например, А-центров при нейтронном облучении) гораздо сложнее, так как зависит от распределения этих дефектов в ЛО.

С целью дополнительного экспериментального подтверждения полученных в работе результатов было исследовано распределение примеси золота в кремнии, выращенном методом зонной плавки и легированном в процессе выращивания. Оказалось, что наряду с однородным распределением примеси Au, наблюдаемым для большей части слитка Si<Au>, встречаются образцы, в которых имеет место значительная температурная зависимость концентрации заряженного акцепторного уровня $E_c - 0.54$ эВ, связываемого с золотом [14]. Для определения концентрации ЛО, обусловленных примесью золота, были использованы данные, полученные методом селективного травления. В случае Si<Au> с неоднородно распределенным золотом на поверхности наблюдаются «некристаллические ямки травления», которые обычно обусловлены вытравливанием локализированных приблизительно сферических дефектно-примесных образований [6]. Плотность ямок травления составляла $\sim 2 \cdot 10^5$ см⁻², что соответствует объемной концентрации $9 \cdot 10^7$ см⁻³. При использовании определенной таким образом $N_{\text{ЛО}}$ из температурной зависимости концентрации акцепторного уровня $E_c - 0.54$ эВ были получены параметры примесных скоплений: полное число примесных атомов в одной ЛО $\sim 8 \cdot 10^8$, характерный размер $L = 2.2 \cdot 10^{-5}$ см, локальная концентрация золота в ЛО $N_{\text{Гу}} = 9 \cdot 10^{19}$ см⁻³.

Л и т е р а т у р а

- [1] Бермак Л. С., Лебедев А. А. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л., 1981. 173 с.
 [2] Дорня В. А., Погарский М. А. — ФТП, 1980, т. 14, в. 8, с. 1564—1567.

- [3] Смирнов И. Н., Бахтиярова М. В., Матханова И. П. — ФТП, 1983, т. 17, в. 1, с. 147—149.
- [4] Воронков В. В., Воронкова Г. И., Зубов Б. В., Калинушкин В. П., Климанов Е. А., Мурина Т. М., Прохоров А. М. — ФТП, 1979, т. 13, в. 5, с. 846—853.
- [5] Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. М., 1984. 472 с.
- [6] Шик А. Я. — ФТП, 1977, т. 11, в. 9, с. 1758—1764.
- [7] Коноплева Р. Ф., Юферев А. А. — ФТП, 1973, т. 7, в. 11, с. 2086—2093.
- [8] Шик А. Я. — ФТП, 1976, т. 10, в. 6, с. 1115—1118.
- [9] Коноплева Р. Ф., Юферев А. А. — ФТП, 1975, т. 9, в. 3, с. 413—419.
- [10] Шейнман М. К., Шик А. Я. — ФТП, 1976, т. 10, в. 2, с. 209—233.
- [11] Васильев А. В., Смирнов Л. С., Шаймеев С. С. — ФТП, 1986, т. 20, в. 4, с. 737—739.
- [12] Lang D. V. — J. Appl. Phys., 1974, v. 45, N 7, p. 3014—3032.
- [13] Вопросы радиационной технологии полупроводников / Под ред. Л. С. Смирнова. Новосибирск, 1980. 294 с.
- [14] Милиц А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М., 1977. 562 с.

Институт физики полупроводников
СО АН СССР
Новосибирск

Получена 29.05.1987
Принята к печати 30.09.1987