

Определение энергетических уровней элементарных первичных дефектов в кремнии

© В.В. Лукьяница

Минский государственный медицинский институт,
220116 Минск, Белоруссия

(Получена 7 апреля 1998 г. Принята к печати 18 февраля 1999 г.)

Проведены эксперименты по определению энергетического спектра уровней элементарных первичных дефектов в запрещенной зоне кремния. В основе их лежит нахождение зависимости скорости прямой аннигиляции первичных дефектов от их зарядового состояния. Результаты получены из совместного анализа состояний атомной и электронной подсистем кристалла при вариациях условий облучения его высокоэнергетическими частицами. Установлено, что элементарные первичные дефекты имеют энергетические уровни вблизи $E_c - 0.28$ эВ, $E_c - 0.44$ эВ, $E_c - 0.65$ эВ и $E_c - 0.86$ эВ.

Несмотря на энергичные усилия, предпринятые исследователями в течение нескольких последних десятилетий при изучении полупроводников, не удалось достоверно выяснить некоторые фундаментальные свойства и характеристики элементарных первичных дефектов (ЭПД), представляющих собой пары Френкеля и их компоненты — вакансии (V) и собственные межузельные атомы (I). Даже для такого хорошо изученного полупроводникового материала, как кремний, хотя и было установлено, что V и I являются амфотерными дефектами с энергией миграции, зависящей от их зарядовых состояний [1,2], однако, как отмечено в обзорной работе [3], спектр энергетических уровней этих дефектов до сих пор известен далеко не полностью, если не сказать более.

Цель данной работы заключается в определении положения энергетических уровней элементарных первичных дефектов в запрещенной зоне кремния.

Использовались кристаллы кремния n -типа ($\rho = 100$ Ом·см) и p -типа ($\rho \approx 8 \div 30$ Ом·см) проводимости, выращенные по методу Чохральского (тигельные) и зонной плавкой в вакууме (зонные). Элементарные первичные дефекты генерировались в объеме кристаллов посредством облучения их электронами с энергией $E_e = 9.8$ МэВ в импульсном режиме ($t_{\text{imp}} = 1$ мкс, скважность $\sim 10^4$). В контрольных экспериментах облучение проводилось гамма-квантами ^{60}Co , что соответствует внутреннему облучению кремния комптоновскими электронами со средней энергией $E_e \approx 0.8$ МэВ. Эти виды облучения применялись с тем, чтобы получить генетические пары Френкеля с различными средними расстояниями между компонентами, т.е. так называемые "дальние" (при $E_e = 9.8$ МэВ) и "близкие" (при $E_e = 0.8$ МэВ) пары. Температура образцов в процессе облучения задавалась и поддерживалась с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ специальным устройством. Во время облучения проводился также контроль неравновесной проводимости в облучаемом кристалле, включенном в согласованную измерительную цепь с запоминающим осциллографом. Анализ полученных осциллограмм позволял определять концентрации и время жизни неравновесных носителей заряда в кристалле под электронным пучком

(в том числе в режиме одиночных посылок электронов, который мог быть реализован на ускорителе).

Для получения сведений о природе образующихся радиационных дефектов (РД) и скоростях их образования ($\eta = N/\Phi$, где N — концентрация РД, а Φ — поток облучения) анализировались температурные ($T = 78 - 400$ К) и дозовые зависимости концентрации (n) и времени жизни (τ) носителей заряда, измеренные в исследованных кристаллах соответственно методом Холла и фазовым методом.

Выполнено два вида основных экспериментов: 1) при постоянной температуре кристалла $T_{\text{ит}}$ один и тот же интегральный поток Φ набирался при различных интенсивностях облучения J ; 2) при постоянных J и Φ облучение образцов проводили при различных фиксированных температурах из интервала $T_{\text{ит}} = 100 - 350^\circ\text{C}$.

В этих экспериментах измерялись скорости образования РД, так называемые коэффициенты радиационного изменения концентрации $K_n = (n_0 - n_\Phi)/\Phi$ и времени жизни $K_\tau = (1/\tau - 1/\tau_0)/\Phi$ носителей заряда, а также концентрация неравновесных носителей заряда в кристаллах при различных условиях облучения ($J, T_{\text{ит}}$). В экспериментах с заданной величиной $T_{\text{ит}}$ при фиксированной величине потока облучения Φ вместо K_n использовался безразмерный параметр $\delta_n = K_n(T_{\text{ит}})/K_n(T_{\text{ит}} = 20^\circ\text{C})$, который представляет собой отношение K_n при данной $T_{\text{ит}}$ и K_n при $T_{\text{ит}} = 20^\circ\text{C}$.

Данные об энергетическом спектре уровней ЭПД получены из совместного анализа состояний атомной и электронной подсистем кристалла в зависимости от условий облучения.

Изменение условий (J и $T_{\text{ит}}$) облучения кристаллов приводит к смещению квазиуровней Ферми F_n^* и F_p^* в запрещенной зоне кремния. При своем смещении к границам запрещенной зоны с ростом J или к середине запрещенной зоны с ростом $T_{\text{ит}}$ квазиуровни Ферми могут пересекать энергетические уровни ЭПД. Как следствие этого, происходит перезарядка ЭПД. Изменение же зарядового состояния ЭПД должно вызвать изменение скорости их прямой аннигиляции, что соответствующим образом будет отражаться на скоростях образования стабильных дефектов в облучаемых кри-

сталлах [4]. Действительно, в работах [5,6] сделано заключение, что при облучении кремния имеет место эффективная прямая аннигиляция ЭПД, а наблюдаемые немонотонные зависимости от J или T_{irr} скоростей образования РД различной природы в первую очередь определяются изменением скорости аннигиляции.

Отсюда следует, что, облучая кристаллы кремния при различных условиях, можно добиться перезарядки ЭПД, которая должна сопровождаться резкими и однотипными ("одновременными") для РД различной природы изменениями в парциальных скоростях их введения η . Последнее дает возможность зафиксировать в эксперименте перезарядку ЭПД по этим характерным изменениям η .

С другой стороны, проводимый в процессе облучения мониторинг электронной подсистемы кристаллов позволяет установить те ее состояния, которые соответствуют зафиксированному моменту перезарядки ЭПД, и по этим состояниям определить положение энергетических уровней ЭПД в запрещенной зоне кремния.

Из анализа полученных при изменении условий облучения значений η в кристаллах, выращенных различными методами, следует, что зависимость η от J или T_{irr} имеет одинаковый вид для РД вакансионной (А- и Е-центры) и межузельной (комплексы C_i-C_s) природы. В связи с этим удобнее пользоваться интегральными параметрами, характеризующими скорости образования электрически и рекомбинационно активных РД. Такими параметрами, чувствительными к минимальным концентрациям РД, являются коэффициенты радиационного изменения концентрации K_n , отношения δ_n и коэффициенты времени жизни K_τ носителей заряда.

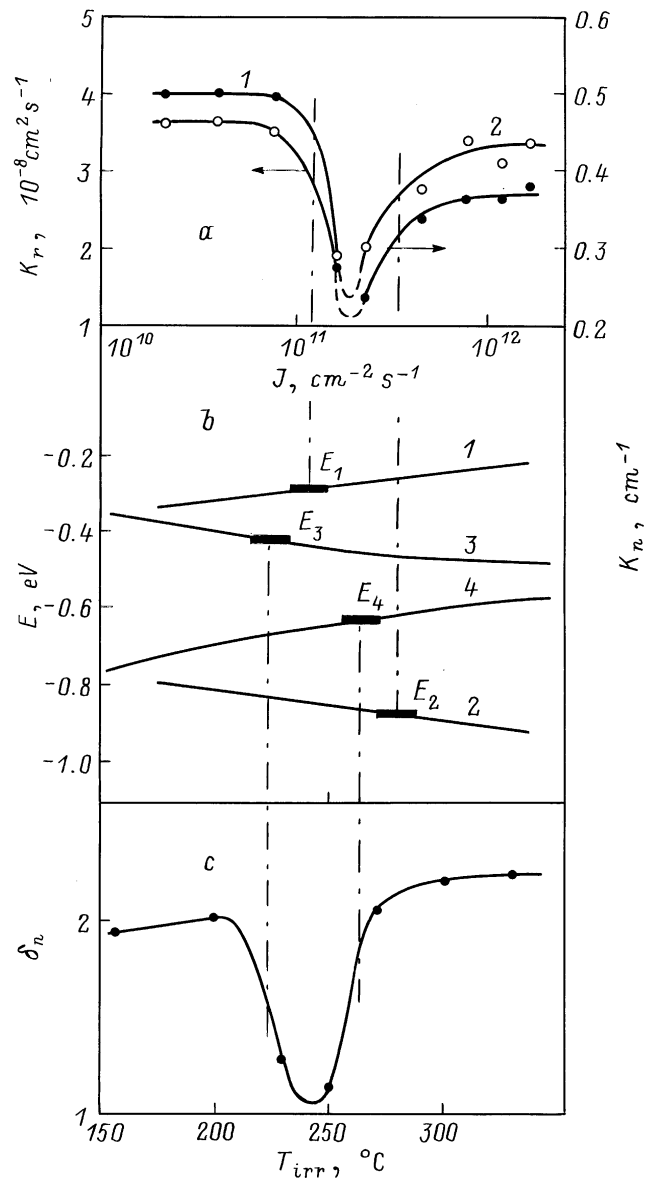
На рисунке показаны зависимости коэффициентов радиационного изменения концентрации K_n , δ_n и времени жизни K_τ носителей заряда от интенсивности и температуры облучения. Там же приведены рассчитанные на основе измерений неравновесной концентрации носителей заряда и температуры кристаллов положения квазиуровней Ферми для электронов (F_n^*) и дырок (F_p^*) на начальных этапах облучения (когда $\Delta n/n_0 < 10\%$) исследуемых кристаллов в указанных условиях.

Анализ этих данных, проведенный в предположении, что перезарядка ЭПД происходит при пересечении их энергетических уровней квазиуровнями Ферми, показывает, что ЭПД имеют следующие уровни (см. рисунок):

$$E_1 = E_c - (0.28 \pm 0.03) \text{ эВ}, \quad E_2 = E_v + (0.24 \pm 0.03) \text{ эВ},$$

$$E_3 = E_c - (0.44 \pm 0.05) \text{ эВ}, \quad E_4 = E_v + (0.45 \pm 0.05) \text{ эВ}.$$

Достоверность полученных результатов подтверждается данными дополнительных опытов, в которых зависимости $K_n = f(J)$ и $\delta_n = f(T_{\text{irr}})$ снимались при других значениях фиксированных параметров T_{irr} или J . Было установлено, что во втором виде экспериментов (опыты с температурой облучения) уменьшение интенсивности облучения с $J_1 = 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ до $J_2 = 3.85 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ вызывает смещение минимума на кривой $\delta_n = f(T_{\text{irr}})$ (рис., *c*) в область температур



Зависимости коэффициентов радиационного изменения (*a*): 1 — концентрации K_n в зонном "вакуумном" n -Si при $\Phi = 8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, 2 — времени жизни K_τ в тигельном n -Si при $\Phi = 10^{13} \text{ см}^{-2}$, $T_{\text{irr}} = 50^\circ\text{C}$; *b* — зависимости квазиуровней Ферми от интенсивности облучения J : 1 — для электронов $F_n^*(J)$, 2 — для дырок $F_p^*(J)$, и от температуры облучения: 3 — $F_n^*(T_{\text{irr}})$, 4 — $F_p^*(T_{\text{irr}})$; *c* — зависимость коэффициента δ_n от температуры облучения T_{irr} для тигельного n -Si при $\Phi = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, $J = 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

$T_{\text{irr}} = 190\text{--}200^\circ\text{C}$. Однако выполненные с учетом новых условий облучения расчеты приводят к тем же положениям уровней ЭПД в запрещенной зоне кремния — E_3 и E_4 . С другой стороны, изменение температуры кристаллов в опытах с интенсивностью облучения ($K_n = f(J)$) также не влияет на конечный результат, и мы опять получаем такие же значения E_1 и E_2 .

При интерпретации полученных результатов следует принимать во внимание две возможности. Первая за-

ключается в том, что наблюдаемые уровни принадлежат вакансиям и межузельным атомам, входящим в состав относительно сильно связанных пар Френкеля. В этом случае для нахождения энергетических уровней дефектов V или I необходимо учитывать значение энергии их взаимодействия (кулоновского, поляризационного, деформационного) [3].

С нашей точки зрения, более вероятно вторая возможность, согласно которой эти уровни в первом приближении соответствуют энергетическим уровням "свободных" дефектов V и I . Действительно, с увеличением энергии бомбардирующих электронов среднее расстояние между компонентами пар Френкеля растет, а энергия взаимодействия между ними уменьшается [4]. Это связано с тем, что вклады флексоэлектрического и деформационного эффектов в энергию взаимодействия быстро убывают ($\sim r^{-3}$) с ростом межкомпонентного расстояния r и могут быть существенными лишь на расстояниях менее двух постоянных кристаллической решетки [3]. Вклад же кулоновского притяжения противоположно заряженных компонентов пар Френкеля даже с учетом экранировки может быть "ощутим" на расстояниях более трех постоянных решетки. Кроме того, применение облучения электронами с энергией $E_e = 9.8$ МэВ в основном приводит к генерации в кремнии "дальних" генетических пар Френкеля с межкомпонентными расстояниями, близкими к максимально возможному, поскольку при облучении электронами с $E_e > 10$ МэВ в кристаллах кремния, как известно, образуются разупорядоченные области под действием атомов отдачи [7]. Последнее означает, что при $E_e \approx 10$ МэВ даже энергия кулоновского взаимодействия между компонентами пар Френкеля является относительно небольшой (превышает тепловую энергию kT , по-видимому, не более, чем на несколько сотых долей эВ), и компоненты образующихся пар Френкеля в разумном приближении можно считать квазисвободными. С учетом этого следует ожидать, что полученные при $E_e \approx 10$ МэВ энергетические спектры V и I незначительно возмущены, т.е. мало отличаются от энергетических спектров свободных дефектов V и I .

В пользу второй возможности свидетельствуют также результаты контрольных экспериментов с использованием гамма-облучения ^{60}Co , в которых перезарядку найденного уровня E_2 осуществляли вариациями исходной концентрации дырок p_0 в p -кремнии. Под действием гамма-квантов с энергией $E_\gamma \approx 1.25$ МэВ в кремнии генерируются "близкие" пары Френкеля, которые из-за большой величины энергии взаимодействия между компонентами (десять доли эВ [3]) должны иметь энергетические уровни, заведомо не совпадающие с найденными. Однако с ростом p_0 в достаточно узком интервале от $4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ до $1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (при этом $E_v + 0.255 \text{ эВ} > F_p > E_v + 0.217 \text{ эВ}$, т.е. F_p пересекает уровень E_2) обнаружено экспоненциальное увеличение (от $(2-3) \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ до $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) скорости удаления атомов бора $\eta_B = (N_B^0 - N_B)/\Phi$ из узлов кристаллической решетки. Этот факт свидетельствует о происходящей при этом перезарядке дефекта, взаимодействующего

с бором. Наиболее вероятно, что таким дефектом является свободный собственный межузельный атом кремния I , который появляется (и перезаряжается) после разделения близкой пары Френкеля и вытесняет атом бора из узлов в межузельное положение в соответствии с реакцией Воткинса: $B_s + I \rightarrow B_I$ [8]. Действительно, эффективность этой реакции вследствие кулоновского взаимодействия компонентов должна зависеть от зарядового состояния I , так как дефект B_s имеет не изменяющийся отрицательный заряд. Отсюда, по нашему мнению, следует, что уровень $E_2 \approx E_v + 0.24$ эВ скорее всего принадлежит свободному собственному межузельному атому кремния I .

Дифференциация найденных уровней ЭПД

$$E_1 \approx E_c - 0.28 \text{ эВ}, \quad E_3 \approx E_c - 0.44 \text{ эВ},$$

$$E_4 \approx E_c - 0.65 \text{ эВ}, \quad E_2 \approx E_c - 0.86 \text{ эВ}$$

и получение информации о зарядовых состояниях, разделяемых этими уровнями, составляют предмет дальнейших исследований, в которых планируется использовать зарядозависимые селективные стоки (ловушки) для дефектов типа V и I .

Работа выполнена на экспериментальной базе НИИ прикладных физических проблем при Белорусском государственном университете (г. Минск) и Харьковского физико-технического института.

Автор выражает благодарность Н.И. Маслову за помощь при измерении неравновесной проводимости и времени жизни неравновесных носителей заряда в кристаллах под электронным пучком и И.И. Колковскому за содействие при измерении времени жизни в исходных и облученных образцах.

Список литературы

- [1] G.D. Watkins. *Deep Levels in Semiconductors* (London–N.Y.–Tokyo–Toronto, 1986).
- [2] В.А. Пантелеев, С.Н. Ершов, В.В. Черняховский, С.Н. Нагорных. Письма ЖЭТФ, **23**, 688 (1976).
- [3] В.В. Емцев, Т.В. Машовец, В.В. Михнович. ФТП, **26**, 22 (1992).
- [4] В.В. Емцев, Т.В. Машовец, В.В. Михнович. ФТП, **27**, 708 (1993).
- [5] П.Ф. Лугаков, В.В. Лукьяница. ФТП, **18**, 345 (1984).
- [6] П.Ф. Лугаков, В.В. Лукьяница. ФТП, **20**, 742 (1986).
- [7] *Физические процессы в облученных полупроводниках* (Новосибирск, Наука, 1977), с. 153.
- [8] G.D. Watkins. Conf. ser. N 23 Inst. Phys. "Lattice Defects in Semiconductors" (London–Bristol, 1975).

Редактор В.В. Чалдышев

Determination of energy levels of elementary primary defects in silicon

V.V. Luk'anitsa

Minsk State Medical Institute (Chair of Physics)
220116 Minsk, Belarus