

# Влияние мелких примесей на температурную зависимость микротвердости и фотомеханического эффекта в полупроводниках

© А.Б. Герасимов<sup>¶</sup>, Г.Д. Чирадзе

Кутаисский государственный университет им. Акакия Церетели,  
384000 Кутаиси, Грузия

(Получена 30 июля 2001 г. Принята к печати 5 апреля 2002 г.)

Приведены результаты исследований влияния мелкой донорной примеси на температурную зависимость микротвердости и фотомеханического эффекта в монокристаллическом кремнии. Показано, что с увеличением концентрации примеси изменяется температурная зависимость темновой микротвердости, уменьшается величина фотомеханического эффекта и температурный интервал его существования. Полученные данные объясняются на основе механизма уменьшения микротвердости с ростом температуры за счет увеличения концентрации фононов и антисвязывающих квазичастиц, при этом за наблюдаемые изменения фотомеханического эффекта ответственным является перераспределение концентрации антисвязывающих квазичастиц, созданных межзонными переходами и переходами с примесных уровней, которые обладают разной величиной расслабляющего действия.

В работах [1–5] был предложен механизм фотомеханического эффекта (изменение микротвердости материалов в процессе освещения [6]) в полупроводниках. С целью дальнейшего исследования данного механизма в настоящей работе исследовалось влияние мелких примесей на температурную зависимость микротвердости (МТ) и фотомеханического эффекта (ФМЭ) на примере монокристаллического кремния.

Эксперименты проводились на монокристаллических бездислокационных образцах кремния с ориентацией поверхности (100), легированных фосфором в концентрациях  $2 \cdot 10^{13}$ ,  $6 \cdot 10^{16}$  и  $5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Методика приготовления поверхностей образцов, измерения МТ в темноте и при освещении белым светом описаны в работе [4], а конструкция нагревателя, позволяющего достичь необходимых температур исследуемых образцов, в работе [1]. Нагрузка на индентор выбиралась равной 25 г. Во всех измерениях большая диагональ используемой пирамиды Кнупа совпадала с направлением  $\langle 100 \rangle$  в плоскости (100).

На рис. 1 приведены результаты экспериментов. В исследуемом интервале температур ( $T$ ) условно можно выделить низкотемпературную и высокотемпературную области, которые разделяются точкой пересечения температурных зависимостей МТ ( $H_k$ ) собственного и примесного полупроводников. Как видно, при низких температурах темновая МТ образцов тем меньше, чем больше концентрация примесных атомов, а при высоких температурах наблюдается обратное соотношение. При этом с ростом концентрации примеси уменьшается как величина ФМЭ (определяемая как разность значений МТ в темноте и при освещении), так и температурный интервал его существования.

Для объяснения полученных экспериментальных данных следует учесть, что уменьшение МТ с ростом температуры полупроводника происходит за счет увели-

чения концентрации фононов и антисвязывающих квазичастиц (АКЧ) [3,4,7], которые производят расслабляющее воздействие на химические связи.<sup>1</sup> При этом за уменьшение темновой МТ ответственны термически генерированные АКЧ, а за уменьшение МТ при освещении — фотогенерированные АКЧ.

Каждый электрон или дырка, образованные в результате межзонных переходов, ослабляет связь между атомами на величину разности энергии между  $E_0$  и соответствующим краем зоны [5] (где  $E_0$  — энергия, соответствующая энергетическому уровню незвзаимодействующих атомов [9]), поэтому величина этого ослабления будет равна  $E_g(T)/2$ , где  $E_g(T)$  — значение ширины запрещенной зоны исследуемого полупроводника при данной температуре.<sup>2</sup> Исходя из этого в собственном полупроводнике при данной температуре уменьшение удельной энергии химических связей кристалла будет:

$$\Delta E \equiv \Delta E_{in} = (n_i + p_i)E_g(T)/2, \quad (1)$$

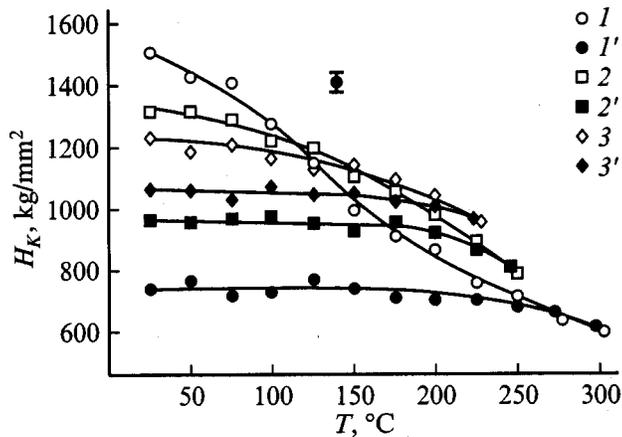
где  $n_i$ ,  $p_i$  — концентрации равновесных электронов и дырок.

В полупроводниках, содержащих мелкие примесные центры, при комнатной температуре дополнительно присутствуют АКЧ, образованные за счет ионизации примесных атомов, и, как было показано в [5], эти АКЧ вызывают уменьшение МТ монокристаллического кремния. При этом необходимо учесть, что расслабляющее воздействие на химические связи АКЧ при наличии ионизированных примесей меньше, чем АКЧ, образованных только межзонными переходами в беспримесном полупроводнике. Это связано с тем, что

<sup>1</sup> В полупроводниках валентная зона состоит из связывающих орбиталей, а зона проводимости — из антисвязывающих орбиталей. Поэтому свободные электроны и дырки соответственно в антисвязывающей и связывающей зонах являются антисвязывающими квазичастицами [8].

<sup>2</sup> Для простоты различие в ослабляющем действии электрона и дырки не учитывается.

<sup>¶</sup> E-mail: irpdd@sanetk.net.ge  
Fax: (+995331)43833



**Рис. 1.** Температурная зависимость темновой МТ и ФМЭ в кремнии с концентрацией фосфора  $2 \cdot 10^{13}$  (1, 1'),  $6 \cdot 10^{16}$  (2, 2'),  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (3, 3'). (1–3) — измерения в темноте, (1'–3') — при освещении.

заряд ионизированной примеси экранируется свободными носителями и взаимодействие АКЧ со связывающим зарядом уменьшается. Это изменение энергии связи в первом приближении можно оценить [10], если допустить, что каждый однократно заряженный атом примеси эффективно сдерживает только одну АКЧ, расслабляющее действие которой меньше, чем условно не взаимодействующих с примесью АКЧ. Тогда формально можно считать, что есть два типа АКЧ с разным расслабляющим действием. АКЧ, образованная в результате ионизации мелкого примесного атома, будет ослаблять связь между атомами на величину  $E_{\text{im}} < E_g(T)/2$ , при этом  $E_{\text{im}}$  не совпадает с энергией залегания примесного уровня.<sup>3</sup> Концентрация электронов, обладающих меньшим расслабляющим действием, будет равняться концентрации примеси.

Присутствие мелких примесей в полупроводниках, дающих дополнительную к равновесной концентрацию электронов или дырок, меняет соотношение концентраций равновесных электронов  $n$  и дырок  $p$  (поскольку  $np = n_i^2$  [11]) и в результате, как будет показано далее, влияет на их ослабляющее действие. Действительно, если в полупроводнике имеются мелкие примесные атомы донорного типа, которые в зону проводимости дают электроны с концентрацией  $n_d$ , то суммарная концентрация электронов будет  $n = n_i + n_d$ , а дырок  $p = n_i^2/n$ , т.е. окажется меньше, чем  $p_i$ . В этом случае суммарное уменьшение удельной энергии химических связей кристалла вследствие АКЧ, образованных как межзонными переходами, так и переходами с примесных уровней, в случае доноров ( $E_{\text{im}} = E_d$ ) запишется в сле-

дующем виде:

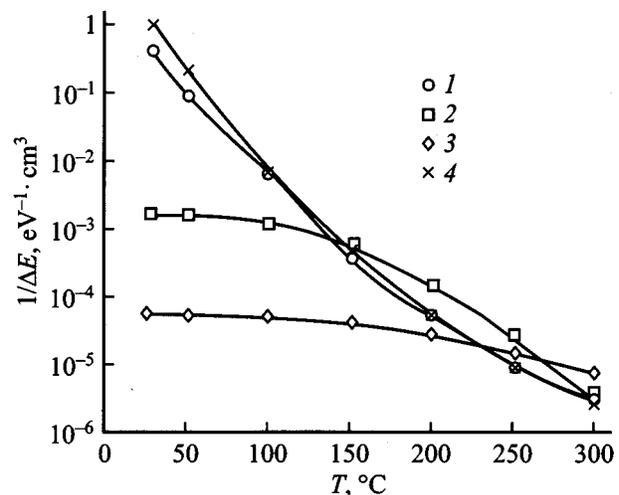
$$\Delta E \equiv \Delta E_{\text{im}} = n_i E_g(T)/2 + p E_g(T)/2 + n_d E_d, \quad (2)$$

где  $E_d$  — значение энергии, на которую уменьшает энергию связи кристалла один электрон при ионизации примесного уровня.

В зависимости от температуры исследуемого полупроводника и концентрации мелких донорных примесных атомов в нем, если выполняется неравенство

$$p_i E_g(T)/2 < p E_g(T)/2 + n_d E_d \quad (3)$$

(или аналогично  $n_i E_g(T)/2 < n E_g(T)/2 + p_a E_a$  в случае акцепторных примесей), то присутствие примесей уменьшает удельное расслабляющее действие АКЧ, а при обратном неравенстве — увеличивает. В низкотемпературной области, когда концентрации  $n_i$ ,  $p_i$  малы по сравнению с  $n_d$ , осуществляется неравенство (3), и МТ в примесных полупроводниках в основном определяется АКЧ с меньшим расслабляющим действием из-за наличия примесных атомов, но из-за достаточно большой их концентрации МТ меньше, чем в беспримесном полупроводнике. В высокотемпературной области имеет место обратный вариант неравенства (3), когда концентрации  $n_i$ ,  $p_i$  становятся достаточно большими, чтобы влиять на МТ примесного полупроводника. Однако их расслабляющее действие, как было отмечено выше, уменьшается из-за наличия примесей. Формально это учитывается понижением концентрации дырок, образованных межзонными переходами (в нашем эксперименте), и поэтому в примесных полупроводниках при одинаковой температуре МТ больше, чем в беспримесном. В связи с тем что к настоящему времени нет строгого



**Рис. 2.** Зависимость обратной величины уменьшения удельной энергии химических связей от температуры для кремния с разной концентрацией мелких донорных примесей. Обозначения 1–3 те же, что на рис. 1; 4 — собственный полупроводник. Как видно, различие между образцами 1 и 4 пренебрежимо мало, поэтому образец 1 можно считать фактически собственным.

<sup>3</sup> Определение величины расслабляющего действия электронов или дырок, образованных с примесных атомов, их температурной и концентрационной зависимости, является предметом специального исследования, которое проводится в настоящее время.

количественного описания зависимости величины МТ от энергии химических связей между атомами, можно говорить о качественном сравнении, т.е. о корреляции изменения этих величин в зависимости от условий эксперимента. На рис. 2 приведены температурные зависимости  $1/\Delta E$  для кремния с разными концентрациями мелких примесных атомов. Оценка дает  $E_d = 10^{-4}$  эВ, что получено из условия равенства  $\Delta E_{in} = \Delta E_{im}$  в точке пересечения температурных зависимостей МТ примесного и собственного кремния. Сравнение рис. 1 и рис. 2 свидетельствует о корреляции изменений МТ и  $1/\Delta E$  в зависимости от температуры и концентрации мелких примесных атомов.

Исходя из этих рассуждений можно сделать вывод, что главную роль в уменьшении величины ФМЭ с увеличением концентрации мелких примесных атомов, наблюдаемом в [5], играет уменьшение расслабляющего действия фотовозбужденных АКЧ ионизированными примесными атомами.

## Список литературы

- [1] А.Б. Герасимов, З.В. Джибути, Г.Д. Чирадзе. Сообщ. АН Грузии, **142**, 53 (1991).
- [2] А.Б. Герасимов, Г.Д. Чирадзе, Н.Г. Кутивадзе, А.П. Библашвили, З.Г. Бокходадзе. ФТП, **40**, 503 (1998).
- [3] A.B. Gerasimov, G.D. Chiradze, N.G. Kutivadze, A.P. Bilibashvili, Z.G. Bokhochadze. Proc. Tbilisi University, Ser. Physics, **34**, 86 (1999).
- [4] А.Б. Герасимов, Г.Д. Чирадзе, Н.Г. Кутивадзе. ФТП, **35**, 70 (2001).
- [5] А.Б. Герасимов, Г.Д. Чирадзе. ФТП, **35**, 385 (2001).
- [6] G.C. Kuchynski, R.H. Hochman. Phys. Rev., **108**, 946 (1957).
- [7] A.B. Gerasimov, G.D. Chiradze, N.G. Kutivadze, A.P. Bilibashvili, Z.G. Bokhochadze. Proc. Tbilisi University, Ser. Physics, **34**, 79 (1999).
- [8] A.B. Gerasimov. In: Proc. Fourth Int. Mater. Sci. Forum (N.Y., 1990) v. 65–66, p. 47.
- [9] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел* (М., Мир, 1983) т. 1, с. 92.
- [10] A.B. Gerasimov, Z.G. Bokhochadze, M.T. Vepkhvadze, N.D. Gochaleishvili, E.T. Maziashvili, Z.D. Samadashvili, G.D. Chiradze. Bull. Georgian Acad., **163**, 458 (2001).
- [11] В.И. Фистуль. *Введение в физику полупроводников* (М., Высш. шк., 1984) с. 65.

Редактор Л.В. Шаронова

## The influence of shallow impurities on the temperature dependence of microhardness and the photomechanical effect in semiconductors

A.B. Gerasimov, G.D. Chiradze

Kutaisi Akaki Tsereteli State University,  
384000 Kutaisi, Georgia

**Abstract** The paper presents the results on the investigation of the influence of shallow donor impurities on the temperature dependence of microhardness and the photomechanical effect in a single-crystal silicon. It has been shown that with the increase of the impurity concentration, the temperature dependence of the dark microhardness changes, and the values of the photomechanical effect and the temperature interval of the effect manifestation decrease. The data obtained have been accounted for on the basis of a mechanism according to which the decrease of the microhardness of semiconductors with the increase of the temperature takes place due to the increase in the concentration of phonons and antibonding quasiparticles; as for the observed changes of the photomechanical effect, these are caused by redistribution of the concentration of antibonding quasiparticles, created as a result of the band-to-band transitions and transitions from impurity levels to the bands.