

Форма сигналов нестационарной фотопроводимости в кремнии, легированном золотом или серой

© А.Д. Кирюхин, В.В. Григорьев, А.В. Зуев, В.В. Зуев[†], Н.А. Королев

Московский инженерно-физический институт (государственный университет),
115409 Москва, Россия

(Получена 17 июля 2006 г. Принята к печати 28 июля 2006 г.)

Представлены экспериментальные результаты исследования кинетики фотопроводимости кремния, легированного или золотом, или серой. Возбуждение неравновесной концентрации носителей происходило под действием импульсного лазерного излучения. Временная зависимость неравновесной проводимости регистрировалась бесконтактно по изменению отраженной мощности микроволнового поля. На образцах перекомпенсированного кремния с серой наблюдается долговременная фотопроводимость с постоянной времени $\tau \approx 1.6$ мс при комнатной температуре, на образцах с золотом проявляются обычные коротковременные процессы ($\tau \approx 2-3$ мкс), характерные для центров с глубокими уровнями. Дано объяснение возникшего различия на основе известных сведений об энергетических характеристиках уровней золота и серы в кремнии и их зарядности.

PACS: 66.30.Jt, 71.20.Mq, 71.55.-i, 72.20.Jv

1. Введение

Дефекты, обладающие энергетическими уровнями в глубине запрещенной зоны кремния, сильно влияют на величины электрофизических параметров материала, в частности на величину времени жизни носителей и, как следствие, на темп рекомбинации неравновесных носителей, возбужденных внешним источником инфракрасного излучения, на величину удельного сопротивления [1]. Цель работы — экспериментально показать влияние соотношения знака заряда основных носителей и примеси на форму сигналов нестационарной фотопроводимости (ФП) и величину времени релаксации при комнатной температуре в электронном кремнии, легированном или серой, или золотом. Особенно надо подчеркнуть, что наши измерения выполняются „бесконтактным“ методом, по наблюдению изменения во времени отраженной мощности микроволнового поля из-за изменения величины проводимости полупроводника под действием импульса излучения [2,3]. Такие измерения позволяют избежать влияния неоднородных областей на релаксацию фотопроводимости, которые неизбежно присутствуют в приконтактных областях при наличии физических контактов металл–полупроводник. Кроме того, этот метод позволяет избежать дополнительной термообработки материала при высокотемпературном приготовлении контактов в кремнии, т. е. избежать образования дополнительных дефектов, имеющих электронные состояния в запрещенной зоне кремния.

2. Экспериментальная часть

Легирование золотом при 900, 950°С из слоя после предварительной термообработки (ТО) электронного кремния при 900, 950, 1000°С приводит к связыва-

нию заметной части электронов из зоны проводимости, т. е. увеличению удельного сопротивления, сохранению пониженного времени релаксации фотопроводимости, образующегося на этапе предварительной ТО. Кинетика ФП определялась в микроволновом поле по изменению со временем (t) величины отраженного от образца сигнала (U) [2,4]. При комнатной температуре форма сигнала ФП, индуцированной глубоко проникающим в кремний излучением полупроводникового лазера с длиной волны $\lambda = 1.07$ мкм, симметрична для процессов нарастания и спада (рис. 1), идущих с одинаковыми постоянными времени на уровне микросекунд. Таким образом, в электронном кремнии после ТО и легирования золотом определяющим каналом рекомбинации является единый уровень, близкий по параметрам к акцепторному уровню золота, на котором связываются электроны с мелких доноров. Такая форма сигналов при комнатной температуре на электронном кремнии, легированном золотом, наблюдалась для всех использованных исходных материалов, полученных из разных источников.

Дырочный кремний (марки КДБ-7.8 с концентрацией дырок $p \approx n_A \approx 1.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, n_A — концентрация акцепторной примеси бора) был легирован серой при 1100°С в кварцевых откачанных ампулах в течение 17 ч с последующей закалкой в масле. В результате превратился в электронный с удельным сопротивлением $\sim 64 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (концентрация электронов $n \approx 6.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, энергия уровня Ферми относительно дна зоны проводимости $F = 0.34 \text{ эВ}$). Тип проводимости и изменение его определяли методом термозонда. Концентрация серы $N_S \approx (3/2)n_A = 2.4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при энергиях донорных уровней $E_c - 0.18 \text{ эВ}$ и $E_c - 0.37 \text{ эВ}$. Если из-за происходящей в процессе диффузии термообработки в центре запрещенной зоны образуется еще акцепторный уровень ниже $E_c - 0.37 \text{ эВ}$, то концентрация серы может быть больше. Возникновение таких уровней

[†] E-mail: VVZuev@mephi.ru

регистрируется по уменьшению времени релаксации ФП после ТО. После перекомпенсации изменилась форма сигнала фотопроводимости: на нарастающем участке ФП появился линейный участок, сменяющийся более плавным нелинейным нарастанием, на спадающем — резкий спад после выключения излучения, небольшой по величине, и последующий медленный спад. Оцифровка кривой спада с применением современной записывающей аппаратуры и ее анализ показали, что с очень хорошей точностью медленная составляющая сигнала описывается экспонентой с постоянной времени релаксации фотопроводимости $\tau \approx 1.6$ мс (рис. 2). При уменьшении длительности импульса излучения, так чтобы остался лишь линейный участок нарастания ФП, долговременная составляющая на спаде ФП сохранялась, т. е. на начальном участке нарастания происходит формирование условий для долговременной ФП. Постоянная подсветка с длиной волны $\lambda = 1.15$ мкм от He-Ne-лазера уменьшала величину сигнала на всех участках, кроме участка начального нарастания. Это обстоятельство хорошо согласуется с правилом уменьшения времени жизни носителей при наличии прилипания [5], а начальный участок не зависит от этого времени. Время полуспада проводимости при инжекции неосновных носителей (дырок), определенное по методу модуляции проводимости с использованием точечного контакта, составило ~ 2.5 мкс. До проведения процессов времени

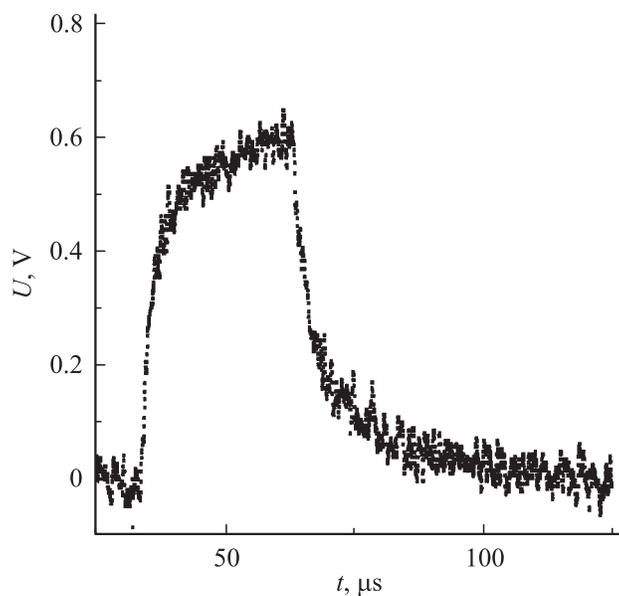


Рис. 1. Изменение во времени t напряжения на СВЧ диоде U (после усилителя У2-8 (УЗ-29)), пропорционального фотопроводимости, создаваемой излучением полупроводникового лазера с $\lambda = 1.07$ мкм в Si(Au). Образец электронного кремния Si(Au) с $\rho \approx 900$ Ом·см получен из исходного электронного кремния с $\rho \approx 12$ Ом·см двусторонней диффузией золота из слоя при 950°C в течение 1 ч после предварительной термообработки при 1000°C в течение 1 ч с вольфрамовым двусторонним покрытием. Температура измерения 300 К. Частота микроволнового поля 10 ГГц.

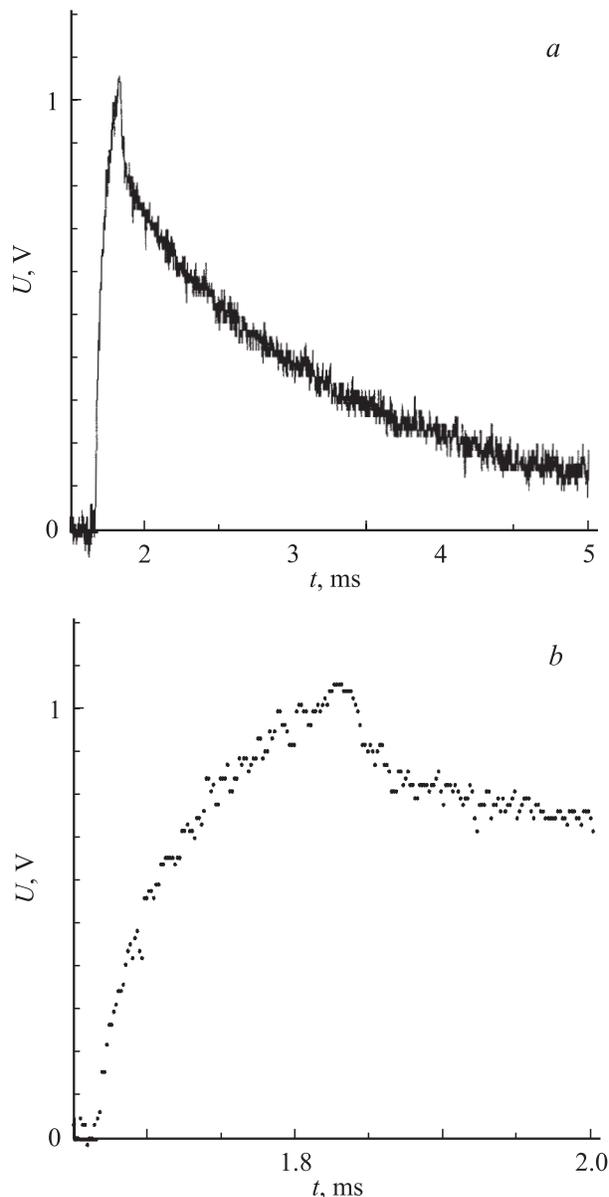


Рис. 2. Изменение во времени t напряжения на СВЧ диоде U (после усилителя У2-8 (УЗ-29)), пропорционального фотопроводимости, создаваемой излучением полупроводникового лазера с $\lambda = 1.07$ мкм в Si(S). a, b — сигнал для различных временных окон. Образец электронного кремния Si(S) с $\rho \approx 61$ Ом·см получен из дырочного кремния с $\rho \approx 7.8$ Ом·см диффузией серы при 1100°C в течение 17 ч в кварцевых ампулах. Температура измерения 300 К. Частота микроволнового поля 10 ГГц.

релаксации фотопроводимости в исходном материале составляли десятки микросекунд.

Отмеченные особенности формы кривых кинетики ФП наблюдались как на толстых образцах (~ 1.64 мм), так и на тонких (0.5 мм).¹ Таким образом, явление имеет сугубо объемный характер в пределах данных толщин.

¹ Образцы были предоставлены А.А. Лебедевым (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН).

3. Обсуждение

Изменение типа проводимости (перекомпенсация) в случае легирования серой происходит из-за того, что сера создает донорные уровни в верхней части запрещенной зоны кремния. Часть электронов переходит на атомы бора, оставляя атомы серы в положительно заряженном состоянии [6], и в результате захват электрона атомом серы происходит с большой вероятностью. Захват дырки возможен только на состояние S^+ с превращением его в S^{+2} , но этот процесс происходит в условиях зарядового отталкивания, так что его вероятность невелика. Таким образом, неравновесные дырки, скорее всего, захватываются на центры рекомбинации с временем захвата ~ 2.5 мкс, а электроны быстро захватываются и выбрасываются с уровней серы, удерживая в зоне проводимости повышенную концентрацию, и лишь малая часть их успевает прорекомбинировать на центрах рекомбинации с неравновесными дырками. Результат объясняется с использованием классической модели [5], в отличие от объяснения, предложенного в [6], пригодного для низкой температуры. Для уровня серы $E_c - 0.37$ эВ характерная концентрация электронов для комнатной температуры ($T = 300$ К) $n_t = N_C \exp(-0.37/k_B T) = 1.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при плотности состояний в кремнии в зоне проводимости $N_C = 2.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (k_B — постоянная Больцмана), так что отношение $N_S/n_t \approx 135$. Если считать, что время жизни основных носителей (электронов) τ_n не меньше времени жизни неосновных (дырок) τ_p , $\tau_n > \tau_p \approx 2.5$ мкс, получим, что из-за прилипания на уровне серы время релаксации неравновесной концентрации (проводимости) должно быть не менее $\tau_p(N_S/n_t) \approx 340$ мкс. Отличие нижней границы от наблюдаемого в 5 раз можно отнести на счет грубой оценки τ_n и величины концентрации N_S без учета возникших при этом состояний. Быстрый перезахват электрона и быстрый захват дырки препятствуют выносу электронов и дырок на поверхность с исчезновением их за счет поверхностной рекомбинации. Поэтому процесс рекомбинации при однородной генерации носителей внешним излучением остается объемным даже для тонких образцов.

4. Заключение

Таким образом, при перекомпенсации полупроводникового материала примесями с глубокими энергетическими уровнями создаются наиболее благоприятные условия для проявления прилипания в форме сигнала ФП при комнатной температуре из-за соотношения знака зарядов примесных центров и свободных носителей, степени заполнения и наличия глубоких по энергии рекомбинационных центров, возникающих из-за параллельно с диффузией происходящей высокотемпературной термообработки материала кремния. Более того, наличие сигнала с долговременной составляющей ФП

может рассматриваться как необходимое условие для утверждения, что материал получен перекомпенсацией за счет введения соответствующей примеси с глубокими энергетическими состояниями. Заметим, что в электронном кремнии после ТО и диффузии золота помимо акцепторного уровня золота, проявляющегося в температурной зависимости концентрации основных носителей и спектральной кривой [7], имеются также дополнительные уровни, как это следует из данных по термостимулированным токам, располагающиеся выше по энергии [8]. Однако эти уровни не проявляют себя заметно в увеличении времени релаксации фотопроводимости, как это имеет место в случае серы. Причина состоит в том, что захват на эти уровни неравновесных электронов не так интенсивен, как захват их на уровне золота. Это может свидетельствовать как об относительно малой концентрации таких центров в сравнении с концентрацией акцепторных уровней золота, так и о знаке заряда до захвата электрона, что влияет на вероятность захвата электрона центром. Насколько нам известно, такое согласованное наблюдение при комнатной температуре различия форм сигнала нестационарной фотопроводимости при легировании элементами с различной способностью удержания электронов в связанном состоянии представлено впервые.

Выражаем благодарность Ю.А. Воронову, Л.К. Орловой, Г.М. Воронковой — сотрудникам кафедры „Микроэлектроники“ за квалифицированную помощь в проведении процессов стандартной обработки кремния; благодарим А.П. Грачева за обеспечение работы с полупроводниковым лазером с соответствующей системой микробиообъективов.

Список литературы

- [1] А. Милнс. *Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках* (М., Мир, 1977).
- [2] А.П. Грачев, В.В. Григорьев, А.В. Зуев, В.В. Зуев, А.Д. Кирюхин. *Научная сессия МИФИ-2004. Сб. науч. тр.* (М., 2004) т. 4, с. 204.
- [3] Ю.А. Быковский, В.В. Зуев, А.Д. Кирюхин, К.В. Колосов, С.И. Расмагин. *ЖТФ*, **69** (4), 54 (1999).
- [4] Г.М. Воронкова, В.В. Григорьев, В.В. Зуев, А.В. Зуев, А.Д. Кирюхин, Э.А. Манькин, В.И. Чмырев, С.А. Щербаков. *ЖЭТФ*, **124** (5), 1090 (2003).
- [5] С.М. Рывкин. *Фотоэлектрические явления в полупроводниках* (М., ГИФМЛ. 1963) с. 175.
- [6] А.А. Лебедев, А.Т. Мамадалимов, Н.А. Султанов. *ФТП*, **5** (1), 22 (1971).
- [7] Ю.А. Быковский, Г.М. Воронкова, В.В. Григорьев, В.В. Зуев, А.В. Зуев, А.Д. Кирюхин, В.И. Чмырев, С.А. Щербаков. *Неорг. матер.*, **38** (6), 647 (2002).
- [8] В.М. Скориков, В.И. Чмырев, В.В. Зуев, Э.В. Ларина. *Неорг. матер.*, **38** (8), 903 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

Waveforms of nonstationary photoconductivity in silicon doped by gold or sulfur

A.D. Kiryukhin, V.V. Grigoriev, A.V. Zuev, V.V. Zuev,
N.A. Korolev

Moscow Engineering Physics Institute
(State University),
115409 Moscow, Russia

Abstract Experimental results by the form of curves of non-stationary photoconductivity of silicon doped by gold, or sulfur are shown. The excitation of non-equilibrium concentration of carriers occurred under applying the pulse laser radiation. The time function of nonequilibrium conductivity was fixed as the „contact-freely“ on change of reflected power of a microwave field. On samples of overcompensated silicon with sulfur the long-time photoconductivity with time constant $\tau \approx 1.6$ ms is observed at room temperature, on samples with gold, the customary temporary processes being ($\tau \approx 2-3 \mu\text{s}$), the reference for centers with deep levels. The explanation of the difference is given on the basis of the known items of information on the power characteristics of levels of gold and sulfur in silicon and their charge value.