

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕСТРОЙКА ГЛУБОКИХ ЦЕНТРОВ В КРЕМНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ СЕЛЕНОМ

Адилов К. А., Турсунов Ш. С.

Методами нестационарной емкостной спектроскопии (DLTS) и фотолюминесценции исследованы процессы фотохимической перестройки глубоких центров в $p\text{-Si : Se}$. Обнаружен распад донорно-акцепторной пары SeB^0 , сопровождающийся ростом концентраций изолированных центров Se с энергиями ионизации $E_c = 0.5$ и $E_c = 0.25$ эВ. Обсужден возможный механизм перестройки.

Ранее сообщалось [1] о возможности протекания процессов фотохимической перестройки (ФХП) глубоких примесных центров (ГПЦ) селена в кремнии под действием «сверхнизкоэнергетического» света из области примесного поглощения ($h\nu < E_g$, E_g — ширина запрещенной зоны Si). Целью настоящей работы явилось уточнение механизма протекания этих процессов на основе новых исследований.

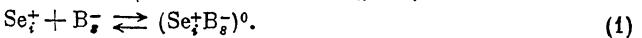
Методами DLTS [2] и фотолюминесценции (ФЛ) исследовались барьеры Шоттки на $p\text{-Si : Se}$, полученные по методике [1]. Концентрация мелких акцепторов бора в исходном $p\text{-Si}$ составляла $N_B^0 = 10^{15} - 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Спектры ФЛ возбуждались при 4.2 К аргоновым лазером ($\lambda = 0.49$ мкм) на плоскокапараллельных кристаллах и регистрировались германиевым фотоприемником. Облучение образцов проводилось при 300—350 К монохроматическим светом (монохроматор ИКС-31) с энергией $h\nu < 0.7$ эВ, интенсивностью $I = 10^{14} - 10^{16} \text{ кв/см}^2 \cdot \text{с}$ и дозой $D > 3 \cdot 10^{19} \text{ кв/см}^2$ с последующим охлаждением до 77 К со скоростью 0.3—1.0 К/с.

Как видно из спектров DLTS (рис. 1, a), до облучения наблюдалась ГПЦ с энергиями ионизации $E_1 = E_c + 0.2$, $E_2 = E_c - 0.5$ и $E_3 = E_c - 0.25$ эВ, обусловленные донорно-акцепторной (ДА) парой SeB^0 и двухзарядным узельным атомом селена в зарядовом состоянии Se_s^{++} соответственно. Причем концентрации их сильно зависят от величины N_B^0 (кривые 1—3), т. е. с увеличением N_B^0 концентрация ДА пары SeB^0 (N_1^0) растет, а изолированных ГПЦ Se_s (N_2^0 и N_3^0) — падает. Видно, что при $N_B^0 = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ величина N_1^0 достигает максимума, а N_2^0 и N_3^0 имеют минимальные значения (кривая 3). Такая зависимость от величины N_B^0 отражается и в спектрах ФЛ (рис. 1, б), в которых обнаружены полосы излучения при $\lambda_1 = 1.352$ и $\lambda_2 = 1.301$ мкм, обусловленные центром излучательной рекомбинации SeB^0 и, видимо, его сателлитом в зарядовом состоянии SeB^+ или же фононным отражением излучения SeB^0 от решетки.

После длительного освещения образцов величина N_1^0 уменьшается почти на 2 порядка (рис. 1, a, кривая 4), что сопровождается гашением интенсивности (W) полосы излучения при λ_1 на такой же порядок и исчезновением полосы при λ_2 (рис. 1, б, кривая 4). При этом концентрации ГПЦ E_2 и E_3 возрастают в 100 и 30—40 раз (рис. 1, a, кривая 4). Как видно из спектрального распределения эффекта ФХП (рис. 2) и его дозовых зависимостей (рис. 3, a), отжиг ДА пары имеет место при освещении светом с $h\nu_1 \approx 0.63$ эВ и дозой $D_1 \geqslant 3.6 \times 10^{19} \text{ кв/см}^2$ (кривые 1), а рост концентраций E_2 и E_3 — при $h\nu_2 \approx 0.63$ эВ (кривые 2), $h\nu_3 \approx 0.64$ (кривые 3) и $D_2 \geqslant 3.6 \cdot 10^{19} \text{ кв/см}^2$, $D_3 \geqslant 4.2 \cdot 10^{19}$ (рис. 3, a).

Для восстановления исходного состояния образцов было достаточно нагреть их до 400—450 и охладить до 77 К в темноте. Полученные результаты можно объяснить следующим образом.

Природа образования ДА пары заключается в том, что при диффузии Se в *p*-Si междоузельные атомы Se_{*i*} захватываются узловыми атомами B_{*s*}⁻ и спариваются с ними. Этот процесс будет ощущим по мере возрастания величины N_B. При последующем быстром охлаждении *p*-Si : Se большая часть образованных ДА пар (Se_{*i*}⁺B_{*s*}⁻)⁰, не успев отжечься, «замораживается» в последнем состоянии по термохимической реакции (реакция идет вправо)



Постоянную времени ассоциации ДА пары (Se_{*i*}⁺B_{*s*}⁻)⁰, согласно [3], можно записать в виде

$$\tau = \frac{ekT}{4\pi q^2 D_i (Se_i) [B_s]} = \frac{557T}{D_i (Se_i B_s)}, \quad (2)$$

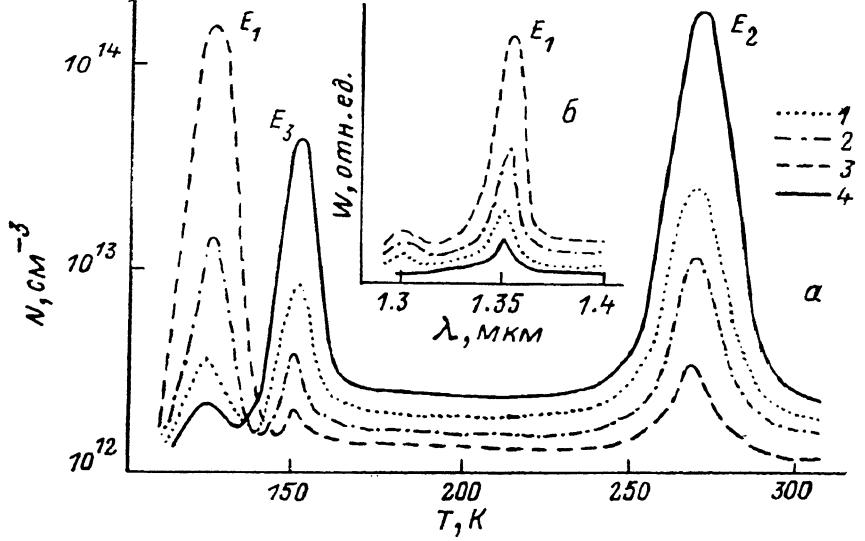


Рис. 1. Спектры DLTS (а) и ФЛ (б) образцов до (1—3) и после (4) облучения при 350 К светом с $h\nu=0.65$ эВ, $I=10^{16}$ кв/см²·с и $D=9 \cdot 10^{19}$ кв/см².

$$N_B^0, \text{ см}^{-3}: 1 - 10^{15}, 2 - 8 \cdot 10^{15}, 3, 4 - 5 \cdot 10^{16}.$$

где D_i — коэффициент диффузии Se. При повышенных температурах реакция (1) идет влево. Частица Se_{*i*}, спаренная при данной температуре с B_{*s*}⁻, определяется соотношением

$$[Se_i] = \frac{[B_s]}{ZN} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) = 5 \cdot 10^{-24} [B_s] \exp\left(\frac{0.68 \pm 0.02}{kT}\right), \quad (3)$$

где $N=5 \cdot 10^{22}$ см⁻³ — плотность узлов в решетке Si, $Z=4$ — количество парных конфигураций возле одного тетраэдрического междоузлия, $\Delta E=(0.68 \pm 0.02)$ эВ — энергия связи ДА пары (Se_{*i*}⁺B_{*s*}⁻)⁰, определенная нами по наклону зависимости $\ln N_1 \sim f(10^3/T)$ термического отжига последней в темноте.

Ясно, что распад ДА пары (Se_{*i*}⁺B_{*s*}⁻)⁰ может произойти в том случае, если один из ее компонентов станет нейтральным. В материале *p*-типа этого можно достичь смещением квазиуровня Ферми или вниз по отношению к акцепторному уровню B_{*s*}⁻, или же вверх по отношению к донорному уровню Se_{*i*}⁺ путем инъекции или фотовозбуждения неравновесных неосновных носителей (электронов). Анализ процесса распада ГПЦ E_1 , сопровождающегося ростом концентраций ПЦ E_2 и E_3 , в рамках механизма рекомбинационно-стимулированной диффузии (РСД) [4] позволяет сказать следующее.

При облучении *p*-Si : Se будет происходить двухстадийная ФХП, заключающаяся в увеличении энергии активации диффузии центра Se_{*i*}. В первой ста-

и $S e_i^+$ (в составе ДА пары), захватывая неравновесный электрон, перезаряжается в состояние Se_i^0 . Это приводит к уменьшению модифицированного барьера ΔE , соответствующего равновесной миграции Se_i , на величину $E_p = E_g - E_2 =$

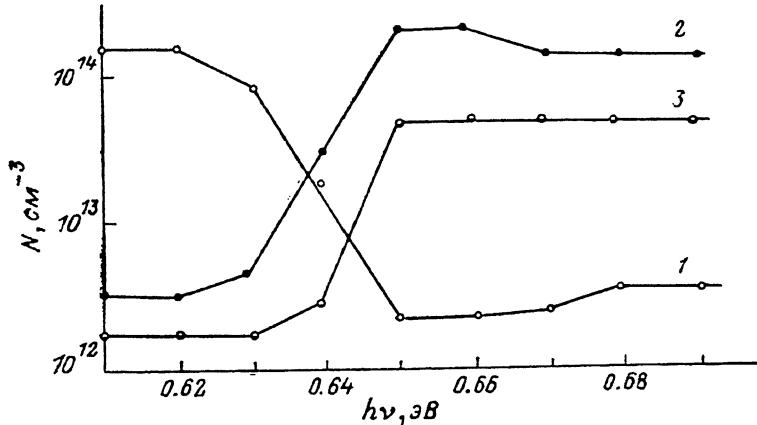


Рис. 2. Спектральное распределение эффекта ФХР ГПЦ E_1 (1), E_2 (2) и E_3 (3). Режим облучения тот же, что и на рис. 1.

$=0.62$ эВ, т. е. энергия РСД будет равняться $E_{РСД} = \Delta E - E_p = (0.06 \pm 0.02)$ эВ. При этом энергия, выделяющаяся при безызлучательной многофононной рекомбинации электронов на центре E_1 , без диссипации в решетку передается последнему и превращается в энергию локальных колебаний центра Se_i в потенциал-

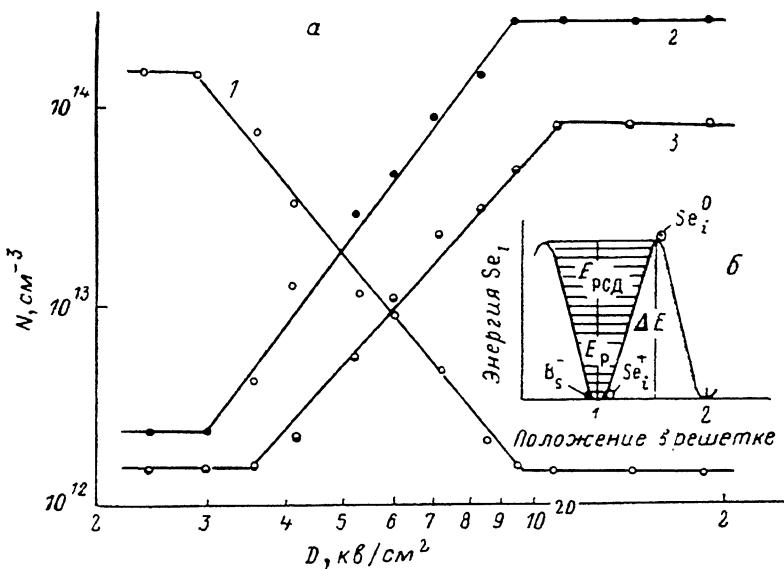


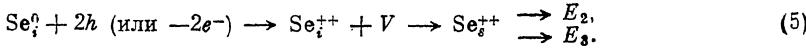
Рис. 3. Дозовая зависимость ФХР ГПЦ E_1 (1), E_2 (2) и E_3 (3) (а); кривая, описывающая энергию диффундирующего центра Se_i в зависимости от положения в решетке (б). Режим облучения тот же, что и на рис. 1.

ной яме. Это способствует диффузионному прыжку Se_i в соседнее эквивалентное положение в решетке из-за перехода минимума его потенциальной энергии в связанном с B^- -состоянии (Se_i^+) в седловую точку в перезаряженном состоянии Se_i^0 (см. рис. 3, б), т. е. ДА пара $(Se_i^+ B^-)^0$ распадается по фотохимической реакции (ФХР)



При этом возле тетраэдального междоузлия появляется отталкивающий барьер, препятствующий Se_i^0 занять положение Se_i^+ . Для его преодоления на центр Se_i^0

захватываются дырки (рекомбинация с захваченными неравновесными электронами) и происходит перезарядка в состояние Se_i^{++} . Далее, мигрируя по междоузлиям, Se_i^{++} аннигилирует с вакансией и конвертирует в узловое положение Se_i^{++} , что обусловливает проявление ГПЦ E_2 и E_3 по ФХР:



Последующее охлаждение образцов до 77 К приводит к замораживанию продуктов ФХР в изолированном состоянии и препятствует их спариванию заново, т. е. восстановление исходного состояния образца может протекать только при повышенных температурах в темноте. При этом реакции (1) и (2) идут вправо и влево соответственно.

Список литературы

- [1] Адилов К. А. // Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук. 1989. № 2. С. 66—69.
- [2] Lang D. V. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. N 7. P. 3023—3032.
- [3] Kimerling L. C., Benton J. L., Rubin L. J. // Proc. Conf. Def. Rad. Semicond. 1980. Conf. Ser. N 59. London—Bristol, 1981. P. 217.
- [4] Lang D. V., Kimerling L. C. // Phys. Rev. 1974. V. 33. N 8. P. 489—492.

Специализированное конструкторское бюро
с опытным производством ОТФ АН УзССР
Ташкент

Получена 13.04.1990
Принята к печати 14.05.1990