

Легирование кремния селеном методом диффузии из газовой фазы

© Ю.А. Астров[†], В.Б. Шуман, Л.М. Порцель, А.Н. Лодыгин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 17 июля 2013 г. Принята к печати 19 августа 2013 г.)

Изучался результат легирования селеном монокристаллов кремния при введении примеси методом диффузии из газовой фазы. Легирование проводилось в отпаянных кварцевых ампулах при температуре 1240°C в течение 240 ч. Исследована зависимость концентрации вводимых глубоких донорных центров различного типа от давления пара диффузанта p_{Se} . Найдено, что при относительно малых p_{Se} (0.02–0.06 атм) можно получать образцы с концентрацией атомарных центров Se, превышающей 10^{15} см^{-3} . При этом содержание двухатомных комплексов Se_2 будет меньше на порядок и более величины. Полученные результаты могут представлять интерес в задачах исследования нелинейных оптических явлений с участием глубоких донорных центров в кремнии.

1. Введение

В последние годы наблюдается интерес к исследованию нелинейных оптических явлений, которые обусловлены переходами в системе энергетических состояний примесного центра полупроводника. При оптической накачке образцов кремния, легированных мелкими донорами (P, Sb, As и Bi), получено стимулированное излучение в длинноволновой (терагерцовой) области спектра (см. обзор [1] по результатам этих исследований). Одно из новых направлений исследований — изучение когерентных эффектов при оптическом возбуждении центров примеси. Так, в работе [2] исследовался эффект фотонного эха в терагерцовой области спектра на центрах фосфора в кремнии.

Представляет интерес продвинуть изучение таких эффектов в кремнии в область более коротких длин волн, что требует применения материала с большей энергией ионизации примесного центра. В качестве таких центров могут служить глубокие донорные состояния, которые образуются при введении в кремний примесей халькогенов — S, Se и Te. Отметим, что в прошлом интерес к этим примесям был главным образом связан с решением задач детектирования инфракрасного излучения. Наиболее изучены условия легирования и энергетическая структура примесей S и Se [3–6]. В последние годы получены впечатляющие результаты по спектроскопии этих примесей в изотопно обогащенном кремнии [7].

Наиболее распространенный способ легирования кремния халькогенами S и Se — высокотемпературная диффузия элемента из газовой фазы в запаянных ампулах. При введении этих примесей образуются донорные состояния с различными энергиями ионизации. В случае селена это одноатомные (Se_1) и двухатомные (Se_2) центры, а также более мелкие комплексы Se_x . Атомарный центр селена и комплекс Se_2 в кремнии являются двойными донорами с энергиями ионизации $E(\text{Se}_1^0) = 0.307$ и $E(\text{Se}_1^+) = 0.593$ эВ и $E(\text{Se}_2^0) = 0.206$ эВ

и $E(\text{Se}_2^+) = 0.39$ эВ, которые отсчитываются от дна зоны проводимости [5,6].

Природа центров Se_x к настоящему времени выяснена не до конца [4,6]. В соответствии с данными спектральных исследований [4] имеется три типа мелких центров, энергии ионизации которых составляют 53.1, 94.1 и 115.9 мэВ. В этой последней работе предполагается, что в образовании этих центров могут принимать участие примеси кислорода, углерода, а также тяжелых металлов. На основании анализа кинетики формирования донорных центров при низкотемпературных отжигах в работе [8] показано, что Se_x включает три атома селена (Se_3). В соответствии с систематизацией данных по спектроскопии Si:Se работы [6], самый глубокий из трех вышеперечисленных мелких центров — также двойной донор, для которого энергия ионизации однократно заряженного состояния $E(\text{Se}_x^+) = 0.214$ эВ.

Несмотря на длительную историю изучения примесей халькогенов в кремнии, остается проблемой получение образцов с заданным содержанием примеси в электрически активном состоянии. Вместе с тем для целей спектроскопии и нелинейной оптики требуется изготовление образцов с нужным для опытов содержанием тех или иных центров, в то время как концентрация других состояний должна быть минимизирована.

Для решения этой проблемы ранее нами выполнялись исследования, имеющие целью найти технологические режимы, которые позволяют управлять концентрацией центров серы в кремнии в широких пределах [9,10]. В частности, в работе [10] определены условия, при которых в образцах Si:S может быть получена концентрация атомарных центров выше 10^{15} см^{-3} , в то время как содержание относительно мелких S_x комплексов может быть менее 10^{13} см^{-3} .

Как показывает наш опыт разработки детекторов ИК фотографических систем на основе Si:Se [11,12], содержанием селена в кремнии можно эффективно управлять путем подбора давления пара селена p_{Se} в процессе диффузии. Основная цель исследований цитируемых работ состояла в создании детекторов с чувствительностью в спектральной области до длин волн $\lambda \approx 6$ мкм. Поэтому

[†] E-mail: yuri.astrov@mail.ioffe.ru

кремний легировался с целью получения значительных концентраций нейтральных центров Se_2 (энергия ионизации — 0.2 эВ), что требовало применения относительно высоких значений p_{Se} .

Задача настоящей работы состоит в получении однородных по объему Si:Se образцов, содержание атомарных центров селена с энергией ионизации 0.307 эВ в которых существенно превышает концентрацию других донорных состояний, связанных с примесью селена. С этой целью нами исследовано влияние p_{Se} на содержание глубоких доноров селена в широкой области изменения этой величины, включая область малых значений p_{Se} .

2. Методика экспериментов и результаты

Аналогично исследованиям [5,7], а также [11,12] введение селена в образцы кремния проводилось методом диффузии из газовой фазы в отпаянных кварцевых ампулах. В качестве исходного материала использовался p -Si с удельным сопротивлением $\rho = (450-7.0) \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, полученный методом зонной плавки. Пластины толщиной 1.0 мм и диаметром 30 мм помещались в ампулу вместе с навеской элементарного селена высокой чистоты и некоторым количеством аргона. Парциальное давление аргона выбиралось таким образом, чтобы при температуре диффузии общее давление внутри ампулы не превышало одной атмосферы. Давление паров диффузанта p_{Se} определялось температурой диффузии и количеством селена в ампуле. Масса навески, необходимая для достижения требуемой величины p_{Se} , рассчитывалась в приближении идеального газа. Диффузия проводилась при температуре $T = 1240^\circ\text{C}$ в течение 240 ч. По окончании процесса ампула с образцами охлаждалась вместе с печью. Результат легирования в диапазоне $p_{\text{Se}} = 0.027-0.87 \text{ атм}$ оценивался путем измерения эффекта Холла в температурном диапазоне $T = 78-500 \text{ К}$, что давало возможность определять концентрации различных центров в легированных кристаллах.

Найденные из измерений эффекта Холла температурные зависимости свободных электронов $n(T)$ обрабатывались в рамках модели статистического равновесия легированного и компенсированного полупроводника. При этом учитывалась специфика двухзарядных доноров [13]. Энергия ионизации и концентрация электрически активных центров определялись путем подгонки теоретических зависимостей $n(T)$ к экспериментальным данным. Значения энергий ионизации, полученные в результате подгонки, находятся в соответствии с литературными данными.

На рис. 1 представлены температурные зависимости концентрации электронов, измеренные в образцах, легированных при $p_{\text{Se}} = 0.027, 0.177$ и 0.66 атм . Символы соответствуют экспериментальным данным, сплошные

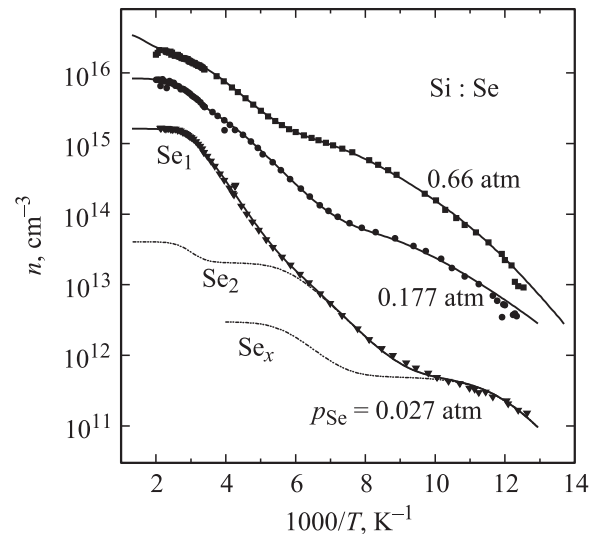


Рис. 1. Температурные зависимости концентрации электронов в образцах, легированных при $p_{\text{Se}} = 0.027, 0.177, 0.66 \text{ атм}$. Символами показаны экспериментальные данные, сплошными линиями — расчетные зависимости. Пунктирными линиями представлены вклады термической ионизации центров Se_2 и Se_x в полную концентрацию электронов для одного из образцов.

кривые — расчетным зависимостям. В качестве иллюстрации для одного из образцов пунктирными линиями показаны парциальные вклады различных центров в полную концентрацию электронов.

Как видно из графика, рост p_{Se} приводит к увеличению плотности свободных электронов в образцах, что обусловлено возрастанием содержания центров Se_1, Se_2 и Se_x . В диапазоне обратных температур $1000/T = 6-14 \text{ К}^{-1}$ главный вклад в величину n дает термическая ионизация Se_x центров.

Для образца, полученного при $p_{\text{Se}} = 0.027 \text{ атм}$, основной вклад в значение n в диапазоне обратных температур $1000/T = 2-6 \text{ К}^{-1}$ вносит термическая ионизация одноатомных центров Se_1 . Влияние ионизации комплексов Se_2 на зависимость $n(1000/T)$ — ввиду их малой концентрации — проявляется только в диапазоне обратных температур $1000/T = 6-8 \text{ К}^{-1}$. Сложные температурные зависимости $n(T)$, которые наблюдаются при увеличенных значениях p_{Se} (0.177 и 0.66 атм), обусловлены сравнимым вкладом центров Se_1 и Se_2 в величину n .

Найденные путем обработки данных холловских измерений зависимости содержания центров разного типа от величины p_{Se} показаны на рис. 2. Символами изображены экспериментальные значения, прямые линии соответствуют линейным — в масштабе рисунка — аппроксимациям экспериментальных зависимостей. На рис. 3 представлена зависимость полной концентрации селена N_{Σ} , определенной как $N_{\Sigma} = N_{\text{Se}_1} + 2N_{\text{Se}_2} + 3N_{\text{Se}_x}$, от величины давления пара диффузанта в процессе

легирования. Таким образом, полагалось, как и в работе [8], что центр Se_x включает три атома селена, т.е., он содержит комплекс Se_3 . В соответствии с данными рис. 2, при больших значениях p_{Se} ($p_{Se} = 0.6-0.8$ атм) концентрации центров атомарного селена и молекулярных комплексов, как уже отмечено, примерно равны. При снижении p_{Se} наблюдается уменьшение суммарной концентрации вводимых донорных состояний, причем содержание комплексов Se_2 и Se_x снижается быстрее, чем концентрация атомарных центров. Отметим, что приведенная на рис. 3 зависимость суммарной концентрации введенного селена от величины p_{Se} близка к линейной; при этом значение N_{Σ} не достигает известной из работы [14] величины предельной растворимости Se в Si, равной 10^{17} см^{-3} при температуре диффузии. Зависимость концентрации Se_2 от p_{Se} близка к квадратичной.

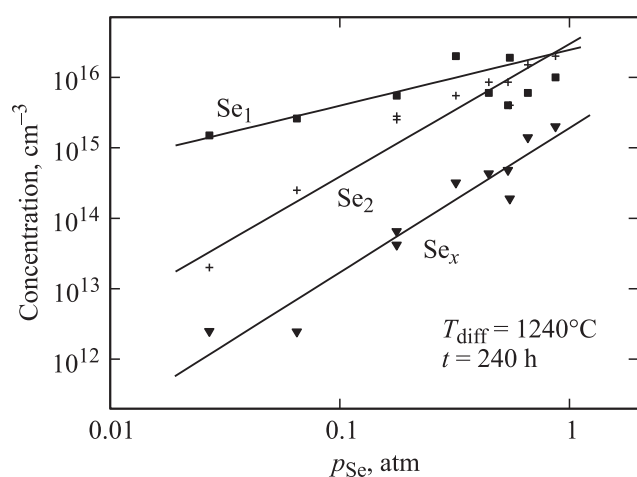


Рис. 2. Концентрации атомарных центров Se_1 и комплексов Se_2 и Se_x в зависимости от давления пара селена при диффузии. Часть экспериментальных данных (в области больших p_{Se}) взята из [11]. Прямые линии аппроксимируют совокупности экспериментальных точек.

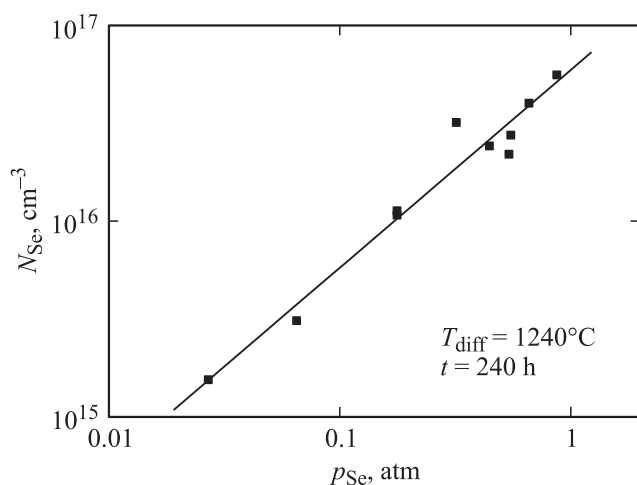


Рис. 3. Зависимость полного содержания электрически активного селена в образцах от давления пара селена в процессе диффузии.

Необходимо отметить, что в течение 240-часового процесса диффузии достигается практически однородное по объему пластины распределение примеси селена. При этом устанавливается некоторое соотношение концентраций Se_1 , Se_2 и Se_3 , которое можно полагать равновесным для данной температуры диффузионного процесса.

При последующем медленном охлаждении пластин — что соответствует технологическим условиям данного исследования — это соотношение нарушается: система примесных центров стремится перейти в конфигурацию, соответствующую пониженной температуре. При этом благодаря диффузии и агрегации одиночных атомов Se образуются дополнительные комплексы: $2Se_1 \rightarrow Se_2$, $Se_1 + Se_2 \rightarrow Se_3$. Поэтому данные, приведенные на рис. 2, неточно отражают соотношение концентраций центров, которое было достигнуто при $T = 1240^\circ\text{C}$, а именно концентрация Se_1 при 1240°C несколько выше, а концентрации комплексов Se_2 и Se_3 — ниже.

Вернуться к соотношению концентраций центров, близкому к исходному (при температуре диффузии), можно путем кратковременного повторного нагрева образцов в инертной атмосфере и быстрого их охлаждения. Если пренебречь вкладом от частичного распада Se_3 при такой обработке, то можно оценить соотношение концентраций Se_1 и Se_2 при 1240°C (или другой температуре), пользуясь величиной константы равновесия реакции $Se_1 + Se_1 \leftrightarrow Se_2$. Зависимость константы равновесия от температуры получена в работе [14] при исследовании действия термообработки слоев Si, легированных селеном путем ионного внедрения. Эта закономерность позволяет регулировать количественно соотношение концентраций одноатомных центров селена и примесных комплексов путем дополнительной термообработки образцов.

3. Заключение

Результаты настоящего исследования показывают, таким образом, что для получения образцов Si:Se, которые содержат в основном атомарные центры Se, необходимо проводить диффузию при относительно малых давлениях пара селена. Несмотря на то что при этих условиях концентрация центров Se понижается относительно значений, соответствующих увеличенному p_{Se} , такой режим легирования может оказаться предпочтительным, если наличие других центров, связанных с присутствием селена, нежелательно. В соответствии с полученными данными, при $p_{Se} = 0.02-0.06$ атм возможно получение образцов с концентрацией атомарных центров $(1.0-3.0) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Применение больших p_{Se} и последующей закалки образцов может дать плотности атомарных центров выше 10^{16} см^{-3} , в то время как содержание других комплексов будет на порядок (и более) величины меньше.

Настоящее исследование частично поддержано грантом ведущих научных школ НШ-3008.2012.2.

Список литературы

- [1] S.G. Pavlov, R.Kh. Zhukavin, V.N. Shastin, H.-W. Hubers. *Phys. Status Solidi B*, **250**, 9 (2013).
- [2] P.T. Greenland, S.A. Lynch, A.F.G. van der Meer, B.N. Murdin, C.R. Pidgeon, B. Redlich, N.Q. Vinh, G. Aeppli. *Nature*, **465**, 1057 (2010).
- [3] N. Sclar. *Infr. Phys.*, **16**, 435 (1976).
- [4] P. Wagner, C. Holm, E. Sirt, R. Oeder, W. Zulehner. *Chalcogens as point defects in silicon* [Advances in Sol. St. Phys.], ed. by P. Grosse (Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig) **3**, 191 (1984).
- [5] E. Janzén, R. Stedman, G. Grossmann, H.G. Grimmeiss. *Phys. Rev. B*, **29**, 1907 (1984).
- [6] H.G. Grimmeiss, E. Janzén, B. Skarstam. *J. Appl. Phys.*, **51**, 3740 (1980).
- [7] M. Steger, A. Yang, M.L.W. Thewalt, M. Cardona, H. Riemann, N.V. Abrosimov, M.F. Churbanov, A.V. Gusev, A.D. Bulanov, I.D. Kovalev, A.K. Kaliteevskii, O.N. Godisov, P. Becker, H.-J. Pohl, E.E. Haller, J.W. Ager, III. *Phys. Rev. B*, **80**, 115 204 (2009).
- [8] А.А. Таскин, Е.Г. Тишковский. *ФТП*, **36**, 641 (2002).
- [9] Yu.A. Astrov, L.M. Portsel, A.N. Lodygin, V.B. Shuman. *Semicond. Sci. Technol.*, **26**, 055 021 (2011).
- [10] Ю.А. Астров, С.А. Lynch, В.Б. Шуман, Л.М. Порцель, А.А. Махова, А.Н. Лодыгин. *ФТП*, **47**, 211 (2013).
- [11] Ю.А. Астров, В.Б. Шуман, А.Н. Лодыгин, Л.М. Порцель, А.А. Махова. *ФТП*, **42**, 457 (2008).
- [12] Yu.A. Astrov, L.M. Portsel, A.N. Lodygin, V.B. Shuman. *J. Appl. Phys.*, **103**, 114 512 (2008).
- [13] D.C. Look. *Phys. Rev. B*, **24**, 5852 (1981).
- [14] А.А. Таскин, Е.Г. Тишковский. *ФТП*, **32**, 1306 (1998).

Редактор Т.А. Полянская

Doping of silicon with selenium from the gas phase by diffusion

Yu.A. Astrov, V.B. Shuman, L.M. Portsel, A.N. Lodygin

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract We study the results of doping silicon with selenium by diffusion of the impurity from the gas phase. Doping is carried out in sealed quartz ampoules at a temperature of 1240°C for 240 h. The dependence of densities of introduced deep donor centers of different type on selenium vapor pressure p_{Se} in the course of diffusion is investigated. It is found that at a relatively low p_{Se} values (0.02–0.06 atm) one can obtain samples with concentration of atomic centers Se_1 exceeding 10^{15} cm^{-3} , while the content of diatomic complexes Se_2 is lower by an order of magnitude or more. The results can be of interest in problems of investigating non-linear optical phenomena involving deep donor centers in silicon.