

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ МЕЛКИХ ПРИМЕСЕЙ В КРЕМНИИ СВЕТОМ ИЗ ОБЛАСТИ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Берман Л. В., Селиверстов А. И.

В образцах Si в интервале температур 8—30 К измерена температурная зависимость коэффициента примесного оптического поглощения в максимуме спектральных линий V ($\nu=320 \text{ см}^{-1}$) и P ($\nu=316 \text{ см}^{-1}$). Нейтрализация компенсирующей примеси создавалась благодаря генерации электронно-дырочных пар светом из области фундаментального поглощения, попадавшим на образец одновременно с детектируемым ИК излучением от источника излучения спектрофотометра. Исследован Si, полученный методом бестигельной зонной плавки, как нелегированный с остаточными В и Р на уровне $10^{12}\text{--}10^{14} \text{ см}^{-3}$, так и легированnyй Ga с $N_{\text{Ga}}=2\cdot10^{15}\text{--}3\cdot10^{17} \text{ см}^{-3}$. В нелегированном Si коэффициент поглощения $K(T)$ компенсирующей примесью и, следовательно, степень ее нейтрализации падают с ростом T , а в сильно легированном Si : Ga проходят через максимум, положение которого зависит от N_{Ga} . Получены выражения для степени нейтрализации примеси, показывающие, что доля нейтральной примеси зависит как от условий эксперимента (интенсивности излучения из области собственного поглощения и фонового излучения), так и от параметров образца: времени межзонной рекомбинации на глубоких центрах и рекомбинации через A^+ -центры, а также коэффициента захвата на притягивающую примесь. Теоретические оценки качественно согласуются с экспериментальными данными.

При измерениях концентрации компенсирующей примеси по величине оптического поглощения в ИК области спектра [1], относительной концентрации основной и компенсирующей примесей по спектрам фототермической ионизации [2, 3], спектров фотолюминесценции и в ряде других задач возникает необходимость нейтрализации заряженной примеси (перезарядки) подсветкой из области фундаментального поглощения. Обычно предполагается, что заряженная примесь нейтрализуется полностью, что, по-видимому, далеко не всегда правильно. Представляется интересным выяснить, какие факторы определяют перезарядку примесей, какая доля примесей нейтрализуется и как она зависит от условий эксперимента, изменяется с температурой и т. д.

В настоящей работе вопрос о нейтрализации компенсирующей примеси решался на примере примесей бора и фосфора в кремнии. Величиной, пропорциональной концентрации нейтрализованной примеси, является коэффициент K примесного поглощения. Рассмотрим поэтому поведение K для компенсирующей примеси при нейтрализации ее подсветкой из области собственного поглощения, генерирующей пары электрон—дырка.

Основные уравнения

Обозначим через $K_i(\hbar\nu)$ коэффициент поглощения излучения с энергиями фотонов, близкими к ширине запрещенной зоны E_g , (для Si зависимость $K_i(\hbar\nu)$ приведена в [4]). Пусть $dI/dh\nu$ — спектральная плотность потока фотонов, падающих на образец, в расчете на единичный интервал энергий фотонов. Будем считать, что $dI/dh\nu$ у поверхности образца не изменяется как функция $\hbar\nu$ в интервале $\hbar\nu$ вблизи E_g , дающем вклад в генерацию электронов и дырок. Скорость генерации $G(x)$ пар электрон—дырка в единице объема кристалла изменяется по глубине образца и равна (без учета многократных отражений в образце)

$$G(x) = (1 - R) \int_{hv_1}^{hv_2} K_i(hv) (dI/dhv)(x) dhv = (1 - R) (dI_0/dhv) \int_{hv_1}^{hv_2} K_i(hv) e^{-K_i x} dhv. \quad (1)$$

Здесь R — коэффициент отражения, x — расстояние от освещаемой поверхности образца, dI_0/dhv — спектральная плотность потока фотонов у поверхности образца, hv_1, hv_2 — граничные значения интервала энергий фотонов, дающих вклад в генерацию носителей тока.

Измеряемый коэффициент поглощения \bar{K} компенсирующей примесью равен (будем проводить рассуждения для доноров в p -Si)

$$\bar{K} = \frac{\sigma}{d} \int_0^d N_D^0(x) dx, \quad (2)$$

где d — полная толщина образца, σ — сечение поглощения нейтральным донорным центром, N_D^0 — концентрация нейтрализованной компенсирующей примеси, зависящая от x .

Пусть τ — время межзонной рекомбинации электронов с дырками (без учета межпримесной рекомбинации). Уравнения кинетики заполнения компенсирующей примеси и кинетики электронов в зоне проводимости в стационарных условиях имеют вид

$$(\beta + \gamma) N_D^0(x) = \alpha N_D^\pm(x) n(x); \quad G(x) + \beta N_D^0(x) = \alpha N_D^\pm(x) n(x) + \frac{n(x)}{\tau}, \quad (3)$$

где γ — коэффициент межпримесной рекомбинации электронов на донорах с дырками на акцепторах [5, 6] (γ при этом зависит от концентрации акцепторов N_A), α — коэффициент захвата на заряженные доноры, присутствующие в образце в концентрации N_D^\pm , β — коэффициент ионизации тепловыми колебаниями решетки и фоновым излучением, $n(x)$ — концентрация свободных электронов в зоне.

Решая систему (3) с учетом того, что $N_D^0(x) + N_D^\pm(x) = N_D$, где N_D — полная концентрация компенсирующей примеси, получаем

$$\frac{N_D^0(x)}{N_D} = \frac{G(x)}{2\gamma N_D} \left\{ \left(1 + \frac{\beta + \gamma}{\alpha\tau G(x)} + \frac{\gamma N_D}{G(x)} \right) - \left[\left(1 + \frac{\beta + \gamma}{\alpha\tau G(x)} + \frac{\gamma N_D}{G(x)} \right)^2 - \frac{4\gamma N_D}{G(x)} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (4)$$

Формула (4) сильно упрощается в случае, когда $\gamma N_D \ll G(x)$. Так как $\gamma \text{ см}^3/\text{с} = 10^{-16} N_A$ [7], то даже при $N_A = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ величина γ не превосходит нескольких десятков с^{-1} . При $N_D = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $G = 10^{18} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ в условиях эксперимента по измерению поглощения (см. далее) неравенство $\gamma N_D \ll G$ практически всегда выполняется.

Тогда средняя доля нейтрализованной примеси в образце толщиной d равна

$$\frac{\bar{N}_D^0}{N_D} = \frac{1}{N_D d} \int_0^d N_D^0(x) dx = \frac{1}{d} \int_0^d \left(1 + \frac{\gamma + \beta}{\alpha\tau G(x)} \right)^{-1} dx. \quad (5)$$

Видно, что $\bar{N}_D^0 = N_D$ только в том случае, когда для всех x $(\gamma + \beta)/\alpha\tau G(x) \ll 1$. Тогда же $\bar{K}d = \sigma N_D d$. В противном случае \bar{K} зависит от d , и правильный выбор толщины имеет решающее значение при измерениях, связанных с нейтрализацией компенсирующей примеси. Очевидно, расчеты по (2) и (5) при известных параметрах $\alpha, \beta, \gamma, \tau$ требуют численного интегрирования. В настоящей работе, однако, мы ограничимся лишь качественным анализом зависимости \bar{K} (а тем самым \bar{N}_D^0/N_D) от температуры T и сравним ее с экспериментальными данными.

Зависимость степени нейтрализации примеси от T на глубине x определяется изменением с T величины $(\gamma + \beta)/\alpha\tau G(x)$. Проанализируем ее для двух случаев: а) образцы p -Si с концентрацией основной примеси $N_A \leq 10^{14} \text{ см}^{-3}$, б) образцы p -Si с $N_A > 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и низкой степенью компенсации. Отношение $\beta/G(x)$ можно считать одинаковым в обоих случаях. Коэффициент ионизации мелкой примеси $\beta = \beta_t + \beta_\phi$, где β_t — коэффициент термической ионизации

растущий с T , а β_ϕ — коэффициент оптической генерации фоновым излучением. Оценка показывает, что $\beta_r = 1.2 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ при 25 К. В то же время $\beta_\phi = (1-R) \times$

$$\times \int_{h\nu_a}^{h\nu_b} \sigma(h\nu) (dI/dh\nu) dh\nu, \quad \text{где } \sigma(h\nu) — \text{сечение поглощения мелкими донорами},$$

$dI(h\nu)/dh\nu$ — плотность потока фотонов в области примесного поглощения, $h\nu_a$ и $h\nu_b$ — границы интервала энергий квантов, вызывающих примесное поглощение. Значения сечений поглощения $\sigma(h\nu)$ для доноров (и в частности фосфора) в кремнии рассчитаны в работе [8]. Величина σ на границе фотоионизации Р ($h\nu=45.6$ мэВ) составляет $2.5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ и с увеличением $h\nu$ до 0.5 эВ падает в ~ 50 раз. Примерно так же плотность потока фотонов растет с увеличением $h\nu$ от 45.6 мэВ до 0.5 эВ [9]. Если считать, что источник излучения в спектрометре излучает как черное тело, то, как показывает оценка, $\beta_\phi \approx 5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Даже если принять во внимание реальную излучательную способность глобара и потери на оптическом пути, то при $T=25$ К β_ϕ заведомо больше β_r . Таким образом, в интересующей нас области T ($T < 25$ К) $\beta = \beta_\phi$. Отношение $\beta/G(x)$, таким образом, не зависит от T .

Рассмотрим случай a , когда $N_A, N_D < 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Уходом электронов с доноров вследствие межпримесной рекомбинации можно пренебречь. Время межзонной рекомбинации электронов и дырок τ определяется, по-видимому, рекомбинацией на глубоких центрах и не зависит от T . Коэффициент же захвата на притягивающую примесь α падает с ростом T как $T^{-2.5}$ [10]. Поэтому заполнение уровня компенсирующей примеси должно уменьшаться с ростом T . Скорость этого уменьшения зависит при прочих равных условиях от времени τ : чем меньше τ , тем сильнее уменьшается $N_D^0(x)$ с ростом T .

Более сложным является вопрос о заполнении уровня компенсирующей примеси в сильно легированном полупроводнике при низкой степени компенсации (случай б). Убыль электронов из зоны проводимости происходит не только вследствие рекомбинации через глубокие центры; имеет место (и, возможно, преобладает) захват электронов на A^+ -центры, образующиеся в полупроводнике при освещении светом из области собственного и примесного поглощения [11-13]. Обратное время жизни электрона складывается из части τ_0^{-1} , которая не зависит от T и связана с рекомбинацией на глубоких центрах, и части, связанной с механизмом захвата на A^+ -центры:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + \alpha_{nA+} N_A^+. \quad (6)$$

Здесь α_{nA+} — коэффициент захвата электрона на A^+ . Подставим (6) в (5):

$$\frac{N_D^0(x)}{N_D} = \left\{ 1 + \frac{\beta + \gamma}{\alpha G(x)} \left(\frac{1}{\tau_0} + \alpha_{nA+} N_A^+ \right) \right\}. \quad (7)$$

При низких T , когда захват электронов на A^+ -центры является основным механизмом рекомбинации и $\alpha_{nA+} N_A^+ \gg \tau_0^{-1}$, выражение для $N_D^0(x)/N_D$ упрощается. Если считать, что $\alpha_{nA+} \approx \alpha$, то

$$\frac{N_D^0(x)}{N_D} = \left[1 + \frac{(\beta + \gamma) N_A^+}{G(x)} \right]^{-1}. \quad (8)$$

По мере роста T концентрация N_A^+ падает (при низких T это падение экспоненциальное) [14]. Поэтому относительное заполнение уровня компенсирующей примеси в области низких T растет с ростом T так же резко, как падает концентрация N_A^+ . При дальнейшем росте T , когда $\alpha_{nA+} N_A^+ \ll \tau_0^{-1}$,

$$\frac{N_D^0(x)}{N_D} = \left[1 + \frac{\beta + \gamma}{\alpha \tau_0 G(x)} \right]^{-1}, \quad (9)$$

и заполнение уровня доноров падает с ростом T из-за падения $\alpha \sim T^{-2.5}$. Таким образом, зависимость $N_D^0(x)/N_D$ от T проходит через максимум. По мере увеличения N_{Ga} увеличивается то значение T , при котором $\alpha_{nA+} N_A^+$ сравнивается с τ_0^{-1} . Поэтому с увеличением уровня легирования максимум относитель-

ногого заполнения уровня компенсирующей примеси (и поглощения) должен сдвигаться в сторону более высоких T , если концентрация глубоких центров остается неизменной. С увеличением концентрации глубоких центров при одном и том же уровне легирования мелкой примесью максимум на кривой $N_B^0(x)/N_D = f(T)$ должен смещаться в сторону низких T .

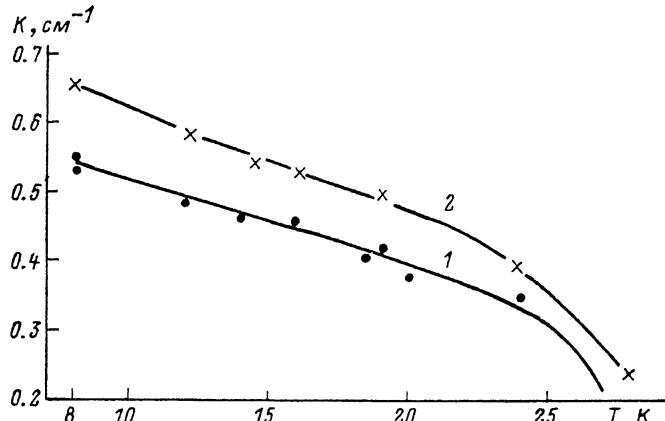


Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения в линии оптического перехода $1S - 2P_{\pm}$ (316 см^{-1}) примеси Р в нелегированном кремнии от температуры.

p-Si, $N_B = 8.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $N_P = 1.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. 1 — свет из области собственного поглощения только от источника излучения спектрометра; 2 — дополнительно к подсветке от источника излучения включена подсветка от лампочки накаливания.

Результаты эксперимента

Измерено поглощение ИК излучения компенсирующей примесью как в сильно легированном (галлием) Si, так и в нелегированном с остаточными В и Р на уровне $10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$. В легированном Si концентрация Ga изменяется от $2 \cdot 10^{15}$ до $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, концентрация фоновых примесей (В и Р) составляла $1 \cdot 10^{12} - 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Исследовался Si, выращенный методом бестигельной зонной плавки. Образцы вырезались в форме плоскопараллельных пластин с толщиной $2 - 4 \text{ мм}$. Поверхность образцов подвергалась механической поли-

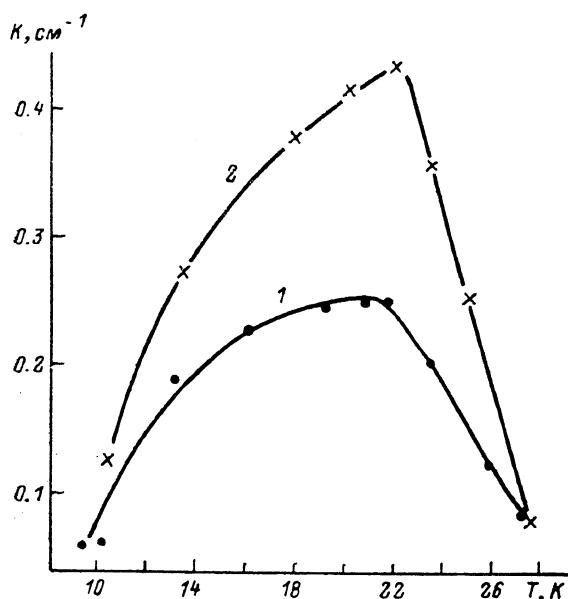


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения в линии оптического перехода $1S - 2P_{\pm}$ (316 см^{-1}) в примеси Р в Si : Ga от температуры.

$N_{Ga} = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $N_P = 1.4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. 1 — свет из области собственного поглощения от источника излучения спектрометра; 2 — дополнительно к основной подсветке включена подсветка от лампочки накаливания.

ровке. Образцы помещались на хладопроводе гелиевого криостата с проточным Не под откачкой. Температура измерялась с помощью полупроводникового термометра сопротивления. Излучение на образец попадало через окна из КРС-5.

Спектры оптического пропускания измерялись в диапазоне 325—310 cm^{-1} в интервале $T = 8 - 30 \text{ K}$ с помощью двухлучевого спектрофотометра Perkin-

Elmer. Измерения проводились в режиме, обеспечивающем разрешение прибора $\Delta\nu \sim 1 \text{ см}^{-1}$, с многократным сканированием спектра.

Коэффициент поглощения K рассчитывался на основании измеренных спектров пропускания в линиях фотовозбуждения В и Р, соответствующих переходам из основного состояния в возбужденные: состояние $2P_{\pm}$ (316 см^{-1}) в Р и состояние $1G_6$ ($2P_{1/2}$) (320 см^{-1}) в примеси В [1]. Расчет коэффициента поглощения производился с учетом многократных отражений в образце с помощью ЭВМ.

Излучение из области собственного поглощения, необходимое для пейтрапализации примесей, поступало на образец от источника излучения спектрофотометра — керамического нагревателя — одновременно с «полезным» ИК излучением (в диапазоне 325 — 310 см^{-1}). Кроме того, осуществлялась дополнительная подсветка от осветительного устройства с лампочкой накаливания мощностью 20 Вт.

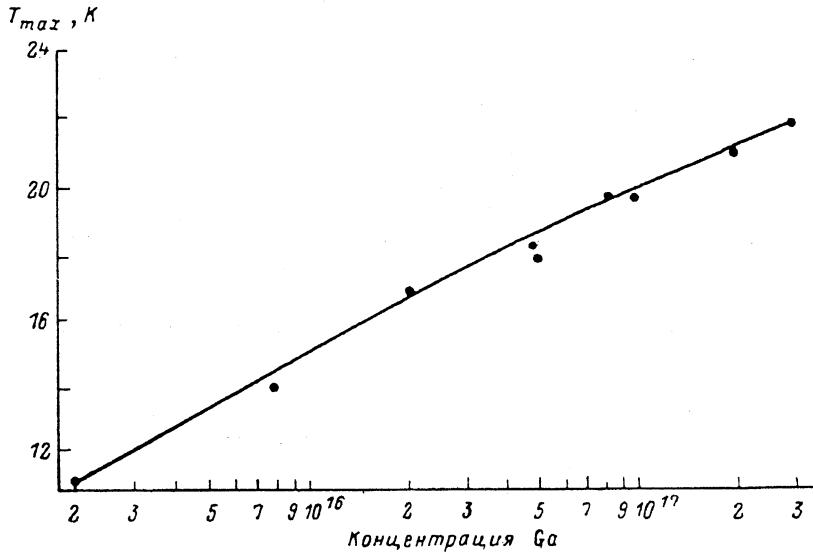


Рис. 3. Зависимость температуры максимального поглощения в линии перехода $1S - 2P_{\pm}$ (316 см^{-1}) примеси фосфора в Si : Ga от концентрации легирующей примеси Ga.

Обнаружено, что K компенсирующей примесью в p -Si с $N_A, N_D < 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (нелегированном) уменьшается (в некоторых образцах в 2 раза) при увеличении T от 8 до 20 К (рис. 1). Наряду с этим в других образцах K изменяется значительно слабее или не изменяется вовсе вплоть до $T \sim 25$ К. При включении добавочной подсветки из области собственного поглощения K увеличивается в тех образцах, в которых наблюдается заметная зависимость K от T (рис. 1, кривая 2). Такое поведение K согласуется с формулой (5), если принять, что $\beta/\alpha\tau G$ не мало по сравнению с единицей (оценки показывают, что $\beta/\alpha\tau G \leqslant 0.3$ при 8 К). Чтобы такое соотношение выполнялось, время рекомбинации электронов через глубокие центры должно быть порядка 10^{-7} — 10^{-8} с.

На рис. 2 приведена зависимость \bar{K} в линии перехода Р (316 см^{-1}) от T для образца Si : Ga. На кривой наблюдается резко выраженный максимум в соответствии с формулами (7)—(9). При добавочной подсветке из области собственного поглощения, как правило, \bar{K} заметно возрастает (рис. 2, кривая 2). При увеличении концентрации Ga температура (T_{max}), при которой наблюдается максимальное поглощение, увеличивается (рис. 3). Так, при $N_{Ga} = 2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ $T_{max} = 11$ К, а при $N_{Ga} = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ $T_{max} = 22$ К. Исключение составил образец с концентрацией $N_{Ga} = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, в котором максимум поглощения наблюдался не при 22, а при 13 К. По-видимому, концентрация глубоких центров в нем превосходила концентрацию, типичную для остальных образцов.

О б с у ж д е н и е

Оценим, как изменяется T_{\max} , соответствующая максимуму примесного поглощения, при изменении N_{Ga} . Производная по температуре заполнения доноров на глубине x [формула (7), в которой полагаем $\alpha_{nA+} \approx \alpha$] обращается в нуль при той же T , при которой

$$\frac{1}{\tau_0} \frac{d}{dT} \alpha^{-1} + \frac{d}{dT} N_A^+ = 0. \quad (10)$$

Из уравнений кинетики образования A^+ -центров следует, что [14]

$$N_A^+ = N_A^0 p / p_0, \quad p_0 = N_e \exp(-E_i^+/kT), \quad (11)$$

где p — концентрация свободных дырок, N_e — плотность состояний в валентной зоне, E_i^+ — энергия ионизации A^+ -центров. Если принять, что p слабо зависит от T (основной источник дырок — генерация их светом из области собственного поглощения) и $E_i^+ = 3.6$ мэВ ($\approx 0.05 \epsilon_i$, где ϵ_i — энергия ионизации нейтрального акцептора, т. е. Ga), то уравнение (10) можно привести к виду

$$\tau_0 N_A^0 p = 2.76 \cdot 10^{17} e^{-41.72/T} (1.5T^{-4} + 41.72T^{-5})^{-1}. \quad (12)$$

При $T_{\max} = 20$ К $\tau_0 N_A^0 p = 1.6 \cdot 10^{21}$ с/см⁻⁶, а при $T_{\max} = 10$ К $\tau_0 N_A^0 p = 7.5 \times 10^{18}$ с/см⁻⁶. Если принять $\tau = 10^{-6}$ с и $p = 10^{10}$ см⁻³, то максимальное поглощение при 20 К должно наблюдаться для $N_{\text{Ga}} = 1.6 \cdot 10^{17}$ см⁻³, а при 10 К — для $N_{\text{Ga}} = 7.5 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Таким образом, увеличение концентрации Ga почти на 2 порядка сдвигает максимум на кривой зависимости $K = f(T)$ в сторону более высоких температур на ~ 10 К. Это не противоречит экспериментальным данным. Такое же изменение T_{\max} должно наблюдаться при изменении концентрации глубоких центров на 2 порядка при неизменной концентрации Ga.

Заключение. Таким образом, на основании экспериментальных данных и теоретического анализа можно сделать вывод, что в условиях эксперимента по измерениям поглощения ИК излучения, когда образец освещается «белым» светом, а монохроматизация пучка осуществляется после прохождения его через образец, перезарядка примесей в реальных образцах Si, как правило, не бывает полной. Доля нейтрализованной примеси уменьшается с ростом температуры, а при одной и той же T — при увеличении концентрации глубоких центров. В сильно легированном слабо компенсированном Si зависимость степени нейтрализации примеси от T проходит через максимум, положение которого зависит как от концентрации легирующей примеси, так и от концентрации глубоких центров рекомбинации. Для достижения полной перезарядки компенсирующей примеси необходимо устраниć ионизацию примесей фоновым излучением, что не всегда технически осуществимо. Поэтому понимание процесса нейтрализации компенсирующей примеси важно для выбора условий измерения (T , толщина образца, интенсивность добавочной подсветки и т. п.) и интерпретации результатов измерений.

В заключение авторы благодарят Ш. М. Когана за многочисленные обсуждения и помошь при проведении теоретических расчетов, В. П. Кузнецова за разработку программы расчета на ЭВМ коэффициента поглощения и помошь в работе, Г. П. Боронину за помошь в работе. Авторы благодарны М. А. Ильину, в группе которого была начата работа по применению известного метода измерения концентрации остаточных примесей [1] в сильно легированном кремнии.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Kolbesen B. O. // Appl. Phys. Lett. 1975. V. 27. N 6. P. 353—355.
- [2] Лифшиц Т. М., Литхман Н. П., Сидоров В. И. // Письма ЖЭТФ. 1968. Т. 7. В. 3 С. 111—114.
- [3] Быкова Е. М., Лифшиц Т. М., Сидоров В. И. // ФТП. 1973. Т. 7. В. 5. С. 986—988.
- [4] Macfarlane G. G., Mc Lean T. P., Quarlington J. E., Roberts V. // Phys. Rev. 1958. V. 111. N 5. P. 1245—1254.
- [5] Покровский Я. Е., Свистунова К. И. // ФТТ. 1965. Т. 7. В. 6. С. 1837—1845.

- [6] Каминский А. С., Покровский Я. Е., Свистунова К. И. // Тр. IX Междунар. конф. по физике полупр. М., 1969.
- [7] Каминский А. С. Автореф. канд. дис. М., 1970.
- [8] Бейнхес И. Л., Коган Ш. М. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. В. 1 (7). С. 285—301.
- [9] Брамсон М. А. Справочные таблицы по инфракрасному излучению нагретых тел. М., 1964.
- [10] Абакумов В. Н., Перель В. И., Ясневич И. Н. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 1. С. 3—32.
- [11] Годик Э. Э., Курицын Ю. А., Синис В. П. // Письма ЖЭТФ. 1971. Т. 14. С. 377—379.
- [12] Гершензон Е. М., Ладыжинский Ю. П., Мельников А. П. // Письма ЖЭТФ. 1971. Т. 14. С. 380—381.
- [13] Мельников А. П. Автореф. докт. дис. Л., 1988.
- [14] Александров В. Н., Гершензон Е. М., Мельников А. П., Серебрякова Н. А. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. В. 2. С. 586—596.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт
редкометаллической промышленности
Москва

Получена 23.03.1989
Принята к печати 16.06.1989