

# Водородсодержащие доноры в кремнии — центры с отрицательной эффективной корреляционной энергией

© Ю.М. Покотило<sup>1</sup>, А.Н. Петух, В.В. Литвинов, В.Г. Цвырко

Белорусский государственный университет,  
220050 Минск, Белоруссия

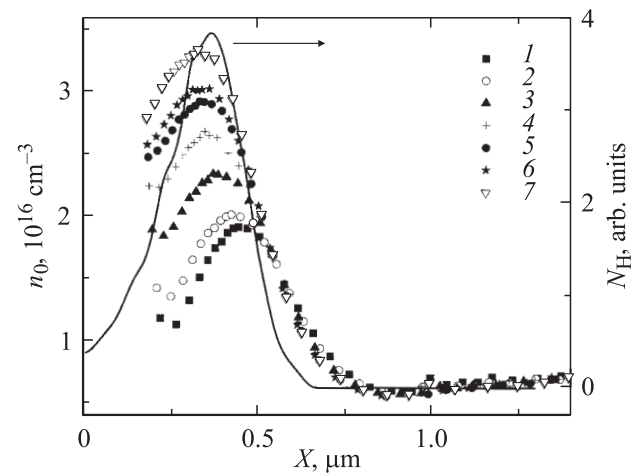
(Получена 13 июля 2004 г. Принята к печати 14 октября 2004 г.)

Исследуется перестройка мелких водородсодержащих доноров в Si, которые формировались имплантацией образцов низкоэнергетическими (300 кэВ) ионами водорода с последующей термообработкой при температуре 450°C. Эксперименты проведены на диодах Шоттки Ag–Mo–Si и диодах с мелким (~1 мкм)  $p^+$ – $n$ -переходом. Концентрация и распределение доноров определялись методом  $C$ – $V$ -характеристик на частоте 1.2 МГц. Из анализа температурной зависимости равновесной концентрации электронов установлено, что процесс перестройки водородсодержащих доноров описывается в предположении перезарядки центра с отрицательной эффективной корреляционной энергией ( $U < 0$ ). Трансформация между двумя равновесными конфигурациями двойного водородного донора ( $D_B^{++} \leftrightarrow D_A^0$ ) происходит при положении уровня Ферми  $E_F = E_c - 0.30$  эВ. Обнаружена стимулированная захватом неосновных носителей заряда перестройка доноров из нейтрального в двукратно-заряженное состояние  $D_A^0 \rightarrow D_B^{++}$  при комнатной температуре.

Известно [1–3], что в кремнии, имплантированном ионами водорода, формируются при термообработке водородсодержащие доноры двух типов. Кратковременный отжиг образцов при температурах 300–400°C приводит к формированию водородных двойных доноров (HDD), а их дальнейшая термообработка при температурах 350–450°C — к появлению более мелких водородных доноров (SHD) с уровнями при  $E_c - (0.020 - 0.035)$  эВ [4]. Установлено [5], что дефекты SHD являются бистабильными и их концентрация обратимо изменяется в области температур 90–300°C. Достижение предельной концентрации центров SHD ( $\sim 10^{17}$  см<sup>-3</sup>) при положении уровня Ферми  $E_c - 0.30$  эВ и долговременная релаксация проводимости при температурах 100–200°C позволили авторам работы [6] предположить возможную принадлежность SHD к центрам с отрицательной эффективной корреляционной энергией ( $U < 0$ ). В данной работе получено более строгое доказательство этого утверждения на основе исследования температурной зависимости равновесной концентрации электронов при термической перестройке SHD и влияния неосновных носителей заряда на процесс этой перестройки.

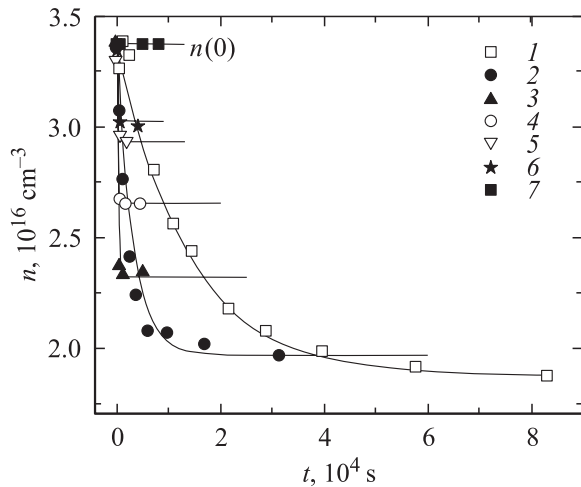
В эксперименте использовались диоды Шоттки на базе эпитаксиальных, легированных фосфором  $n$ – $n^+$ -структур Si с удельным сопротивлением  $n$ -слоя  $\rho = 1.2$  Ом·см и мелкие (~1 мкм)  $p^+$ – $n$ -переходы с высокоомной ( $\rho = 1$  кОм·см) базой на основе зонного Si. Образцы облучались ионами H<sup>+</sup> с энергией 300 кэВ и потоком  $10^{15}$  см<sup>-2</sup> через металлический (Ag–Mo) контакт диода Шоттки или  $p^+$ -область перехода. Отжиг облученных образцов проводился в кварцевой трубе на воздухе. Профили распределения концентрации электронов в базе диодов измерялись стандартным  $C$ – $V$ -методом на частоте 1.2 МГц. Перед измерениями все образцы проходили в течение 20 мин термообработку при температуре 450°C, соответствующей режиму накопления максимальной концентрации SHD [4].

Термообработка всех имплантированных водородом образцов приводила к увеличению в базе диодов концентрации электронов и к остаточной неравновесной проводимости, которая вызывалась закалкой образцов от 280°C. На рис. 1 представлены профили распределения концентрации электронов ( $n_0$ ) в базе облученного диода Шоттки, измеренные при комнатной температуре после закалки образцов от 280°C в воду и последующей выдержки при фиксированной температуре в области 100–280°C до достижения равновесного значения. Из рис. 1 видно, что при  $X > 0.75$  мкм измеряемая величина  $n_0$  соответствует концентрации фосфора в эпитаксиальном  $n$ -слое, а при  $X < 0.75$  мкм наблюдается резкое



**Рис. 1.** Профили распределения концентрации электронов в базе облученного ионами водорода (доза  $10^{15}$  см<sup>-2</sup>, энергия 300 кэВ) диода Шоттки, измеренные при комнатной температуре после закалки образцов от 280°C в воду и последующей выдержки при фиксированной температуре ( $T$ ) до достижения равновесного значения. Сплошной линией показано расчетное распределение концентрации внедренного водорода  $N_H$  (TRIM [1]).  $T$ , °C: 1 — 100, 2 — 120, 3 — 150, 4 — 170, 5 — 190, 6 — 210, 7 — 280.

<sup>1</sup> E-mail: pokotilo@bsu.by



**Рис. 2.** Кинетика изменения концентрации электронов в максимуме их распределения ( $X \approx 0.4$  мкм) после закалки образцов от  $280^\circ\text{C}$  в воду и последующей выдержке при температуре  $T$ . Нумерация кривых — то же, что и на рис. 1.

увеличение концентрации электронов с последующим спадом у границы барьера. Сравнение профилей  $n_0(X)$  с распределением внедренных ионов водорода, рассчитанным с помощью TRIM [7] (сплошная кривая на рис. 1), позволяет утверждать, что увеличение концентрации электронов связано с формированием водородсодержащих доноров.

На рис. 2 представлена кинетика изменения концентрации электронов  $n(t)$  в максимуме их распределения ( $X \approx 0.4$  мкм) после закалки образцов от  $280^\circ\text{C}$  в воду и последующей выдержки при данной температуре в течение определенного времени  $t$ . Установлено, что кинетика изотермической релаксации  $n(t)$  при температурах  $90\text{--}200^\circ\text{C}$  описывается соотношением

$$n(t) = n_0 + [n(0) - n_0] \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

где  $n(t)$ ,  $n_0$  и  $n(0)$  — текущее, равновесное и начальное (после закалки) значения концентрации электронов при данной температуре соответственно;  $\tau$  — значение постоянной времени, температурная зависимость которой имеет вид

$$\tau(t) = 10^{-11} \exp(1.14/kT). \quad (2)$$

Здесь  $\tau$  — в с, энергия активации процесса  $E = 1.14$  эВ. Отметим, что найденные значения параметров долговременной релаксации проводимости близки к определенным в работе [8,9] для процесса перестройки мелких водородных доноров типа SHD.

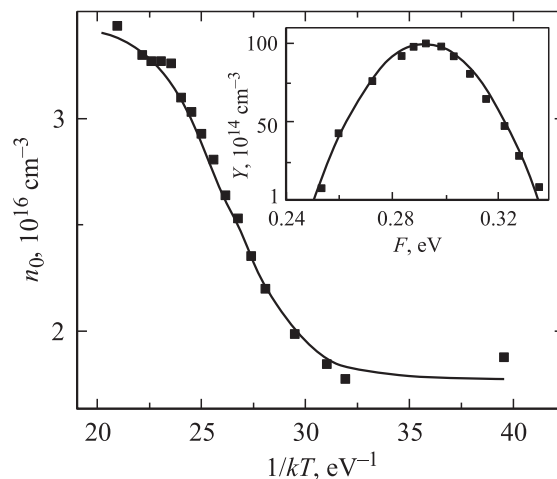
Температурная зависимость равновесной концентрации электронов  $n_0$  приведена на рис. 3. Значения  $n_0$  определялись после выдержки образцов в течение времени  $t > 3\tau$  для достижения равновесного состояния, которое, например, при комнатной температуре ( $20^\circ\text{C}$ ) устанавливалось в течение 15 месяцев. С учетом долговременного характера установления равновесной

концентрации водородных центров SHD и принадлежности к ним мелких ( $E_c - (0.020 \div 0.035)$  эВ) донорных уровней представленная зависимость  $n_0(T)$  может быть объяснена лишь в предположении обратимой перестройки конфигурации SHD. В этом случае все центры при температурах ниже  $90^\circ\text{C}$  должны находиться в нейтральном состоянии (конфигурация А), а при температурах выше  $220^\circ\text{C}$  — в состоянии мелкого донора (конфигурация В). Такое поведение характерно для бистабильных кислородсодержащих термодоноров (ТД) в Si [10] и Ge [11].

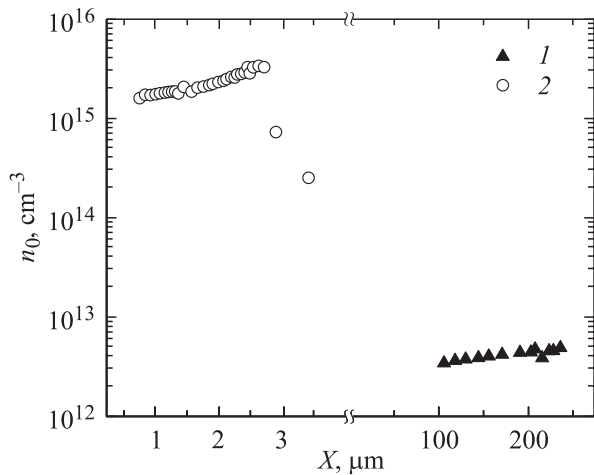
По аналогии с ТД положим, что SHD также являются двойными донорами с отрицательной эффективной корреляционной энергией ( $U < 0$ ). Можно показать [10,11], что в этом случае равновесными конфигурациями дефектов являются  $D_A^0$  и  $D_B^{++}$ , а концентрация дефекта с одним захваченным электроном близка к нулю, т.е. полная концентрация доноров  $N \approx N_A^0 + N_B^{++}$ . С учетом этого уравнение электронейтральности для случаев одноэлектронной и двухэлектронной перезарядки доноров имеет одинаковый вид и может быть представлено следующим образом:

$$\left(\frac{n_0}{N_c}\right)^\alpha \frac{n_0(N_D - N_A)}{(N_D - N_A) + \alpha N} = g(\alpha) \left[ \exp\left(-\alpha \frac{\Delta E^{(\alpha)}}{kT}\right) \right], \quad (3)$$

где  $\alpha = 1$  для однозарядного донора,  $g(1) = g^+/g^0$  — фактор спинового вырождения,  $\Delta E^{(1)} = E_c - E(0/+)$  — энергия одноэлектронной ионизации донора;  $\alpha = 2$  для двойного донора с  $U < 0$ ,  $g(2) = g^{++}/g^0$ ,  $\Delta E^{(2)} = E_c - E(0/++)$ ,  $E(0/++) = (1/2)[E(0/+) + E(+/+)]$  — уровень двухэлектронного заполнения,  $E(0/+) —$  разность энергий доноров в нейтральном и однократно положительном зарядовом состояниях,  $E(+/+)$  — разность энергий доноров в однократно и двукратно положительном зарядовых состояниях,  $N_D - N_A$  — разностная концентрация доноров и акцепторов. Из (3) следует, что дефект с  $U < 0$  при положении уровня



**Рис. 3.** Температурная зависимость равновесной концентрации электронов. Сплошная линия — расчет по формуле (3). На вставке — анализ этих данных методом Хоффмана.



**Рис. 4.** Инжекционная перестройка конфигурации доноров SHD ( $D_A^0 \rightarrow D_B^{++}$ ) при комнатной температуре. Данные для состояния  $D_A^0$  (1) были получены после выдержки биполярного диода с введенными донорами при  $T = 100^\circ\text{C}$  в течение 10 ч, а для состояния  $D_B^{++}$  (2) — в результате инъекции неосновных носителей заряда при плотности прямого тока  $j = 10 \text{ мА/см}^2$  в течение 5 с.

Ферми ( $F$ ), меньшем  $E(0/++)$ , будет находиться в состоянии  $D_B^{++}$ , а в случае  $F > E(0/++)$  — в состоянии  $D_A^0$ .

Экспериментальная зависимость  $n_0(T)$  описывается уравнением (3) (сплошная линия на рис. 1) в предположении как одноэлектронной ( $\alpha = 1$ ), так и двухэлектронной ( $\alpha = 2$ ) ионизации доноров. Однако совпадение расчетной и экспериментальной зависимостей достигается в первом случае при завышенной величине  $\Delta E^{(1)} = E_C - 0.63 \text{ эВ}$  и физически нереальном значении фактора спинового вырождения  $g(1) = 6000$ , в то время как для случая двойного донора с  $U < 0$  — при реальных значениях параметров:  $E(0/++) = E_C - 0.30 \text{ эВ}$ ,  $g^{++}/g^0 = 1$  и  $N = 8.35 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Дифференциальный анализ температурных зависимостей  $n_0$  методом Хоффмана [12,13], результаты которого приведены на вставке к рис. 3, также указывает на двухэлектронную перезарядку центров. Действительно, представленная зависимость  $n_0(T)$  в координатах  $Y = kT(dn_0/dF)$  от  $F$  имеет вид спектральной полосы с максимумом при уровне Ферми  $F = E_C - 0.293 \text{ эВ}$  и полушириной  $\delta F = 1.8kT_m$ , где  $T_m$  — температура, при которой достигается максимальное значение  $Y$ . В соответствии с работой [12] для обычных дефектов ( $U > 0$ ) максимум  $Y_m = (1/4)N$  при значении  $F_m = \Delta E^{(1)}$  и полуширине пика  $\delta F = 3.5kT_m$ , в то время как для дефектов с  $U < 0$ ,  $Y_m = N$ ,  $F_m = \Delta E^{(2)}$  и  $\delta F = 1.8kT_m$ .

На рис. 3 также показано, что суммарная концентрация неперестраиваемых водородных доноров за вычетом компенсирующих акцепторов ( $N_D - N_A$ )  $\approx 1.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и практически в 2 раза превышает концентрацию легирующей примеси фосфора. Очевидно, существует несколько типов мелких водородных доноров и только некоторые из них, как и в случае ТД в

Si [10] и Ge [11], являются перестраиваемыми. Это согласуется и с наблюдением методом фотоионизационной спектроскопии семи типов водородсодержащих дефектов (HD1—HD7) с близкими значениями энергии ионизации (0.034—0.053 эВ) [14].

В соответствии с предложенной моделью двухэлектронной перезарядки центры SHD находятся при  $F > E(0/++)$  в состоянии  $D_A^0$ . Тогда инжектированные в базу диодов неосновные носители заряда (дырки) должны захватываться на глубокий уровень  $E(0/+) = 2E(0/++) - E(+/++) \approx E_C - 0.6 \text{ эВ}$  и приводить к перестройке конфигурации  $D_A^0 \rightarrow D_B^{++}$  и к увеличению концентрации электронов, как это имеет место в случае захвата фотогенерированных дырок перестраиваемыми ТД [8,9]. Результаты эксперимента, представленные на рис. 4, полностью подтверждают эту модель. Биполярный диод с мелким  $p^+ - n$ -переходом и введенными в базу центрами SHD переводился путем выдержки при  $T = 100^\circ\text{C}$  в течение 10 ч в состояние 1 (см. рис. 4) с низкой концентрацией электронов. Затем при комнатной температуре была проведена инъекция неосновных носителей заряда (при плотности прямого тока  $j = 10 \text{ мА/см}^2$  в течение 5 с), в результате которой диод переходил в состояние 2 с высокой концентрацией электронов. Состояние неравновесной проводимости и соответствующее изменение емкости несмещенного  $p^+ - n$ -перехода в пределах  $100 \rightarrow 3600 \text{ пФ}$  сохранялись затем при комнатной температуре без инъекции в течение нескольких месяцев. Эксперимент был повторен многократно и свидетельствует о том, что процесс конфигурационной перестройки центров SHD контролируется изменением их зарядового состояния.

Результаты настоящей работы позволяют сделать вывод о том, что мелкие водородсодержащие доноры (SHD) в кремнии являются центрами с отрицательной корреляционной энергией ( $U < 0$ ) и по аналогии с ТД в Si и Ge могут существовать в двух равновесных конфигурациях  $D_B^{++}$  и  $D_A^0$ . Обратимая перестройка между этими конфигурациями ( $D_A^0 \leftrightarrow D_B^{++}$ ) происходит в области температур  $100 - 200^\circ\text{C}$  и контролируется изменением зарядового состояния при положении уровня Ферми вблизи  $E_C - 0.30 \text{ эВ}$ . Обнаружено, что инжектированные в базу диодов неосновные носители заряда вызывают перестройку SHD из нейтрального зарядового состояния в двукратно-положительное ( $D_A^0 \rightarrow D_B^{++}$ ) и, тем самым, остаточную проводимость при комнатной температуре.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Интас-Беларусь (проект № 4529) и Республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф04МС-028).

## Список литературы

- [1] Y. Ohmura, Y. Zohta, M. Kanazawa. Phys. Status Solidi (a), **15**, 93 (1973).
- [2] Yu.V. Gorelinskii, V.O. Sigle, Zh.S. Takibaev. Phys. Status Solidi (a), **22**, 55 (1974).

- [3] В.В. Козловский. *Модифицирование полупроводников пучками протонов* (СПб., Наука, 2003).
- [4] Х.А. Абдуллин, Ю.В. Горелкинский, Б.Н. Мукашев. ФТП, **36** (3), 257 (2002).
- [5] Yu.V. Gotelkinskii, N.N. Nevinnyi. Nucl. Instit. Meth., **209**, 677 (1983).
- [6] Б.Н. Мукашев, Х.А. Абдуллин, Ю.В. Горелкинский. УФН, **170** (2), 143 (2000).
- [7] Ф.Ф. Комаров, А.Ф. Комаров. *Физические процессы при ионной имплантации в твердом теле* (Мн., УП Технопринт, 2001).
- [8] Yu.V. Gorelkinskii, Kh.A. Abdullin, B.N. Mukashev. Mater Sci. Engin. C, **C19**, 397 (2002).
- [9] Kh.A. Abdullin, Yu.V. Gorelkinskii, B.N. Mukashev. Physica B: Condens. Matter., **340–342**, 692 (2003).
- [10] Л.Ф. Макаренко, В.П. Маркевич, Л.И. Мушин. ФТП, **19** (11), 1935 (1985).
- [11] V.V. Litvinov, G.V. Palchik. Phys. Status Solidi (a), **108**, 311 (1988).
- [12] H.I. Hoffmann. Appl. Phys., **A27**, 39 (1982).
- [13] H.I. Hoffmann. Appl. Phys., **A27**, 307 (1982).
- [14] I. Hartung, I. Weber. Phys. Rev., **48** (19), 1461 (1993).

Редактор Т.А. Полянская

## Hydrogen-related donors in silicon — the centers with negative effective correlative energy

Ju.M. Pokotilo, A.N. Petukh, V.V. Litvinov, B.G. Tsvirko

Byelorussian State University,  
220050 Minsk, Belarussia

**Abstract** Transformation of the shallow hydrogen-related donors, which have been formed in the silicon samples by irradiation of the low energy (300 keV) protons and following heat treatment under 450°C was investigated. Experiment was carried out on Ag–Mo–Si Schottky diodes and diodes with shallow ( $\sim 1 \mu$ )  $p^+ - n$  junction. The concentration and distribution of these donors were defined by  $C - V$ -method at 1.2 MHz frequency. Using temperature dependence of equilibrium electron concentration it was established, that the hydrogen-related donors were charge-state controlled centers with negative effective correlative energy ( $U < 0$ ). Transformation between both equilibrium configurations of the double hydrogen-related donor ( $D_B^{++} \leftrightarrow D_A^0$ ) takes place when value of the Fermi level is arranged near  $E_c - 0.30$  eV. It was revealed that donor transformation from neutral into double charge state  $D_A^0 \rightarrow D_B^{++}$  have been stimulated by minority carriers trapping under room temperature.