

Разработка фотоприемников для преобразователей изображений: легирование кремния селеном из газовой фазы

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

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

(Получена 13 августа 2007 г. Принята к печати 21 августа 2007 г.)

Высокоскоростная регистрация процессов в инфракрасной области спектра может быть осуществлена с использованием преобразователей изображений „полупроводниковый фотоприемник–газоразрядный промежуток“. С целью создания фотоприемников с необходимыми свойствами исследовано влияние давления пара селена P_{Se} на эффективность легирования монокристаллического кремния селеном. Введение селена проводилось методом диффузии в запаянных кварцевых ампулах при температуре 1240°C в диапазоне $P_{Se} = 0.27–1.0$ атм. Легированные образцы исследовались с помощью температурных измерений эффекта Холла. Обнаружена сильная зависимость концентрации введенных примесных центров от величины P_{Se} . Найдено, что эффект легирования одинаков для исходных кристаллов, полученных зонной плавкой и методом Чохральского. С использованием полученных данных изготовлены фотоприемники, которые позволяют решать задачи высокоскоростной термографии с применением рассматриваемых преобразователей изображений.

PACS: 71.55.-i, 74.62.Dh, 85.60.Gz

1. Введение

Высокоскоростная регистрация изображений в инфракрасной (ИК) области спектра является важным средством изучения нестационарных и быстропротекающих процессов. Соответствующие методы применяются в различных областях науки и техники, в частности в задачах неразрушающего контроля материалов и диагностики излучения импульсных ИК лазеров. Существующие системы позволяют регистрировать динамику процессов со скоростью порядка $10^2–10^3$ кадров/с. Однако в ряде задач, например при исследовании газодинамических процессов, необходима скорость съемки на два–три порядка более высокая. Особый интерес представляет разработка высокоскоростных систем, способных осуществлять пространственно-разрешенную термографию сравнительно слабо нагретых удаленных объектов (с температурами $\sim 200^\circ\text{C}$). Возможный путь решения проблемы лежит на пути использования полупроводниковых преобразователей (ПП) ИК изображений в видимые [1].

Главными элементами преобразователя являются планарный фотоприемник и тонкий газоразрядный промежуток. Фотоприемник служит одним из электродов устройства. При соответствующем выборе параметров в разрядной области возникает объемный (таунсендовский) разряд [2]. Значение плотности тока определяется соответствующей локальной проводимостью полупроводника. В такой структуре инфракрасное изображение, проецируемое на фотоприемник, преобразуется в пространственное распределение свечения газового разряда. Для обеспечения чувствительности в ИК области спектра требуется соответствующее охлаждение фотоприемника. Характеристики преобразователя в существенной

мере зависят от спектральной чувствительности и времени фотосоответа приемника.

В работах [3,4] показано, что при использовании соответствующих приемников время ответа ПП может составлять менее 10^{-6} с. Современные высокоскоростные камеры для видимой области спектра способны давать скорость регистрации 10^6 кадров/с и выше. Таким образом, временное разрешение системы, состоящей из ПП и соответствующей высокоскоростной камеры, способно обеспечить скорость регистрации $\sim 10^6$ кадров/с. О создании прототипа высокоскоростной термографической системы, где используется данный принцип, сообщалось в [5]. Авторами использовался приемник на основе Si:S, а в качестве регистрирующей камеры — 9-кадровой электронно-оптический преобразователь изображений. В работе продемонстрирована способность системы регистрировать изображения тел, нагретых до $T \approx 400^\circ\text{C}$, при скорости съемки $10^4–2 \cdot 10^5$ кадров/с.

Отметим, что кремний, легированный глубокими примесями халькогенов (S, Se, Te), активно исследовался в прошлом в связи с разработками систем наблюдения в ИК области спектра (см., например, [6,7]). В работе [8] было показано, что Si:S фотоприемники перспективны также для применения в ПП. Представляет интерес использование для рассматриваемых целей и других халькогенов. Следует подчеркнуть, что применение фотоприемников в ПП предъявляет к ним ряд специфических требований. Сравнительный анализ характеристик ряда кремниевых примесных фотоприемников показывает [9], что одним из наиболее перспективных для целей высокоскоростной термографии является Si:Se. Преимущество Si:Se — по сравнению, например, с Si:S и Si:Te — обусловлено тем, что наряду с высокой чувствительностью в диапазоне длин волн, характерном для излучения тел с температурой 200–600°C, такие

[¶] E-mail: yuri.astrov@mail.ioffe.ru

фотоприемники способны работать при повышенных рабочих температурах [7], что в нашем случае может упростить конструкцию ПП.

Настоящая работа посвящена разработке технологии легирования селеном кремния. Конечная цель исследования — создание планарных фотоприемников, способных обеспечить высокоскоростную регистрацию тепловых изображений системами при минимальных регистрируемых температурах $T_{\min} \approx 200^\circ\text{C}$. Основная задача данной работы — определение оптимальных параметров технологического процесса, при которых полученный полупроводниковый материал обладает свойствами, необходимыми для обеспечения эффективной работы фотоприемников в рассматриваемых преобразователях.

2. Методика экспериментов

Известно, что легирование кремния селеном сопровождается появлением в материале набора глубоких донорных уровней [10]. Для получения фотоприемников материал легируется таким образом, чтобы донорные центры были частично скомпенсированы акцепторными состояниями. Одно из важных требований, предъявляемых к материалу фотоприемника системы, работающей в режиме высокоскоростной регистрации ИК изображений, состоит в следующем [9]. При типичных значениях рабочей температуры $T = 80\text{--}90\text{ K}$ проводимость фотоприемника в отсутствие освещения должна составлять $\sigma \approx 1.0 \cdot 10^{-7}\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Такое требование налагает довольно жесткие условия на степень компенсации центров селена акцепторными состояниями кристалла.

Известны два основных метода легирования кремния селеном. Контролируемое количество элемента может быть введено с использованием имплантации ионов селена с последующей разгонкой введенной примеси в условиях высокотемпературного прогрева пластин [6,11]. Температура и длительность термообработки определяют конечный диффузионный профиль распределения селена.

Другой метод заключается в легировании кремния селеном из газовой фазы (может также использоваться окисел селена) в запаянных ампулах (см. например, [12]). Как было отмечено рядом авторов, параметры фотодетекторов, изготовленных этими двумя методами, могут существенно отличаться. Считается, что различие обусловлено присутствием в ионно-легированном материале неотожженных дефектов кристаллической решетки кремния и их влиянием на спектр примесных состояний [7]. Нами применялся второй метод, т.е. легирование материала осуществляется из газовой фазы.

В настоящей работе в качестве исходного материала использовались пластины *p*- и *n*-Si с различными значениями удельного сопротивления ρ . Применялся кремний, полученный как методом Чохральского (CZ-кремний), так и зонной плавки (FZ-кремний). При

изготовлении фотоприемников применялся дырочный кремний с величиной ρ в диапазоне $10\text{--}400\text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Известно, что при диффузии из газовой фазы концентрация введенных в кремний электрически активных центров селена зависит от давления пара вещества [13]. Таким образом, при фиксированной концентрации мелких акцепторов в исходном материале степень компенсации центров селена можно регулировать, изменяя давление пара селена в ампуле. В данной работе проведено изучение эффективности введения центров селена от давления пара селена.

Пластины диаметром $35\text{--}40\text{ мм}$ и толщиной $1\text{--}1.4\text{ мм}$ устанавливались в кварцевые ампулы объемом $150\text{--}200\text{ см}^3$. Для предотвращения срачивания при высокой температуре диффузии пластины разделялись с помощью специальных сепараторов. В качестве источника использовался гранулированный элементарный селен высокой степени чистоты, который также помещался в ампулу. После откачки ампула запаивалась. Давление паров диффузанта P_{Se} регулировалось величиной навески селена. Расчет необходимого количества вещества проводился в предположении идеального одноатомного газа. Строго говоря, некоторая часть Se, как известно, находится в форме Se_2 даже при температуре $T \geq 1200^\circ\text{C}$ [14], которая значительно выше, чем точка кипения Se в нормальных условиях (685°C). Приближение идеального газа может быть, таким образом, не совсем точным даже для высоких температур легирования. В ряде экспериментов ампулы заполнялись аргоном. Парциальное давление аргона выбиралось таким образом, чтобы при температуре диффузии общее давление газа внутри ампулы не превышало, как правило, одной атмосферы.

Диффузия проводилась при температуре 1240°C в течение 220 ч , что достаточно для сравнительно однородного легирования образцов. При таком длительном времени процесса наблюдается выраженный перенос кремния внутри ампулы, что сопровождается, в частности, эрозией пластин, а также эпитаксиальным ростом микрокристаллических структур кремния на поверхности пластин. По-видимому, эффект обусловлен образованием газообразного селенида кремния в соответствии с реакцией $\text{Si} + 2\text{Se} \leftrightarrow \text{SiSe}_2$ и газофазным переносом вещества. В ходе экспериментов было замечено, что присутствие Ag в ампуле приводит к уменьшению эрозии поверхности пластин, однако полностью подавить этот процесс не удается.

Энергии ионизации и концентрации введенных центров селена определялись путем исследований эффекта Холла в легированных образцах. ЭДС Холла измерялась в температурном диапазоне $78\text{--}300\text{ K}$ при значении магнитной индукции 0.192 Т . Параметры вводимых электрически активных центров определялись путем подгонки теоретических зависимостей концентрации свободных электронов от температуры к экспериментальным данным. Для расчета теоретических кривых использовалась

модель трех независимых однозарядных донорных центров, компенсированных мелким акцептором. Подгонка осуществлялась путем варьирования значений энергий ионизации и концентрации уровней.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости концентрации электронов, измеренные в образцах, которые легировались при $P_{Se} = 0.6$ и 0.8 атм. В качестве исходного материала использовался FZ-кремний p -типа с величиной $\rho = 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (что соответствует концентрации бора $6.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$). Точки на графике соответствуют экспериментальным данным, а сплошные линии — теоретическим зависимостям. Параметры примесных центров, определенные в результате подгонки теоретических зависимостей к экспериментальным данным, приведены в таблице.

Давление P_{Se} , атм	Концентрация электрически активных центров с различной энергией ионизации, см^{-3}			
	0.3 эВ	0.2 эВ	0.11 эВ	Бор
0.6	$2.0 \cdot 10^{16}$	$5.0 \cdot 10^{15}$	$2.0 \cdot 10^{14}$	$6.4 \cdot 10^{14}$
0.8	—	$1.6 \cdot 10^{16}$	$1.3 \cdot 10^{15}$	$6.4 \cdot 10^{14}$

Как видно из этих результатов, легирование селеном приводит к образованию донорных центров с энергиями ионизации 0.3, 0.2 и 0.11 эВ. Концентрации этих уровней зависят от давления пара селена. Отметим, что величины энергии ионизации уровней, которыми хорошо описываются полученные нами опытные данные, находятся в соответствии с литературными данными [10,11]. В работе [11] предложено обозначать эти уровни C_1 , C_2 и C_3 соответственно.

В соответствии с данными рис. 1 при низких температурах (в диапазоне $\sim 77-130 \text{ К}$), концентрация свободных электронов определяется термической ионизацией центров с энергией 0.11 эВ. При относительно высоких температурах ($\sim 170-300 \text{ К}$) эти уровни становятся почти полностью ионизованными, и основной вклад в рост концентрации свободных электронов с увеличением температуры вносит термическая ионизация центров с энергией 0.2 эВ. Влияние термической ионизации более глубоких центров (с энергией ионизации 0.3 эВ) при температурах эксперимента относительно невелико и оказывается существенным при еще более высоких температурах. Поэтому точность измерения концентрации этих уровней в описанных опытах относительно мала.

При обработке результатов холловских измерений было проверено, что использование модели однозарядных центров для описания двухзарядных доноров селена не приводит к заметным ошибкам в определении параметров уровней. Это обусловлено тем, что в исследуемом

температурном диапазоне центры селена находятся преимущественно в однократно ионизованном состоянии.

Как видно из данных таблицы, увеличение давления пара диффузанта от 0.6 до 0.8 атм приводит к заметному увеличению концентрации вводимых доноров. Это вызывает повышение концентрации электронов во всей температурной области. При низких температурах различие концентраций электронов оказывается весьма существенным. Эффект обусловлен тем, что для образца, легированного при давлении $P_{Se} = 0.6$ атм., мелкие акцепторы полностью скомпенсировали уровень 0.11 эВ. Для большего давления селена донорный центр 0.11 эВ скомпенсирован лишь частично. Таким образом, при рабочей температуре фотоприемника, например при $T = 80 \text{ К}$ ($1000/T = 12.5$), наблюдается сильная зависимость концентрации электронов и соответственно проводимости полупроводника от давления пара селена. Это дает возможность регулировать в широких пределах значение проводимости получаемого материала при рабочей температуре фотоприемника, что достигается путем выбора удельного сопротивления исходного кремния и давления пара селена в процессе диффузии.

Приведенные на рис. 1 температурные зависимости концентрации свободных электронов получены для условий, когда ампулы с образцами после диффузии охлаждались медленно (вместе с печью). Предварительные эксперименты показали, что результат легирования в значительной степени определяется режимами термообработки образцов после проведения высокотемпературной (при $T = 1240^\circ\text{C}$) диффузии селена. Диффузия примеси проводилась при давлении пара селена 0.33

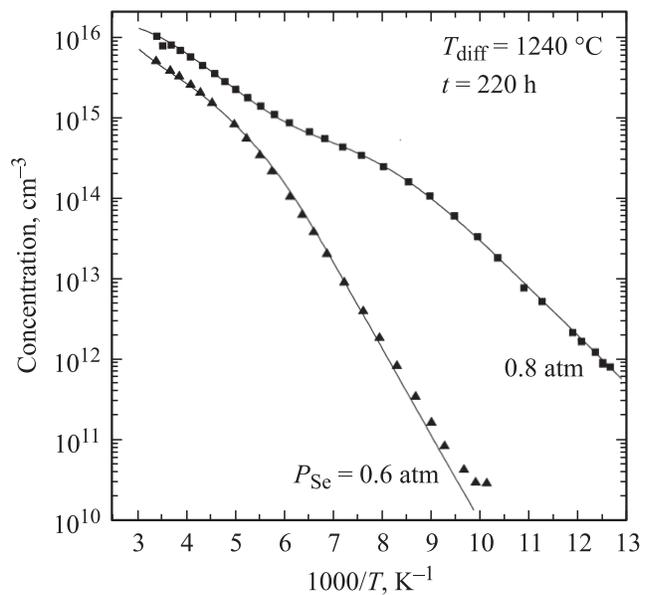


Рис. 1. Зависимости концентрации электронов от обратной температуры для образцов Si:Se, полученных диффузией селена при давлении пара селена 0.6 и 0.8 атм. Исходный материал — p -Si с удельным сопротивлением $\rho = 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

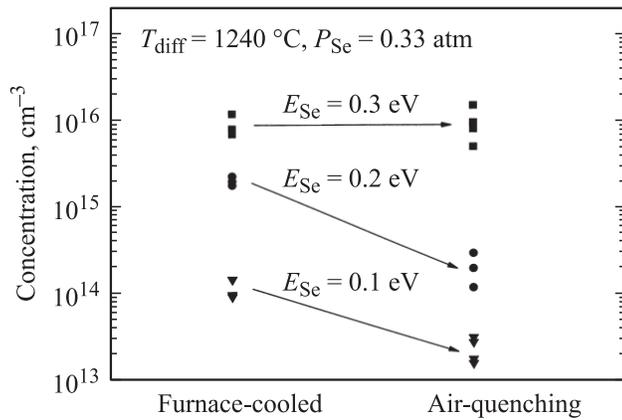


Рис. 2. Пример уменьшения концентрации уровней селена после воздушной закалки прогретых до $T = 1240^\circ\text{C}$ образцов.

и 0.55 атм в пластины p -Si с величиной удельного сопротивления в диапазоне 30–450 Ом·см.

После окончания диффузии ампула с пластинами медленно охлаждалась вместе с печью. Из исследуемой пластины вырезались образцы, часть из них далее подвергалась дополнительной термообработке — прогреву при температуре $T = 1240^\circ\text{C}$ в течение времени, достаточного для достижения равновесного состояния ансамбля примесных комплексов; затем такие образцы подвергались воздушной закалке. Содержание электрически активных примесей в образцах до и после дополнительной термообработки определялось по описанной выше методике.

Один из результатов представлен на рис. 2, где стрелками показано изменение концентрации уровней с различными энергиями ионизации в результате прогрева образцов и их закалки на воздухе. Результаты относятся к образцам, легированным при $P_{\text{Se}} = 0.33$ атм. Группы точек получены для образцов с различными начальными значениями ρ . Отметим, что не обнаруживается зависимости концентрации введенных при диффузии уровней от величины удельного сопротивления исходного материала. Режим быстрого охлаждения образцов приводит к значительному уменьшению концентрации центров с энергиями ионизации 0.2 и 0.11 эВ. В то же время концентрация центров с энергией ионизации 0.3 эВ при быстром охлаждении уменьшается незначительно, а в ряде случаев даже несколько увеличивается. Заметим, что для давления $P_{\text{Se}} = 0.55$ атм наблюдаются аналогичные закономерности.

Подобное влияние термообработки на свойства примесных центров селена в кремнии описывалось в работах [11,15]. Изолированные атомы селена преимущественно занимают узлы в решетке кремния и являются двухзарядными донорами с энергиями ионизации 0.3 (уровень C_1) и 0.59 эВ. Кроме того, введение селена сопровождается образованием примесных комплексов Se_2 , которые состоят из двух атомов Se, расположенных в соседних узлах кристаллической решетки. Такой комплекс

также является двухзарядным донором с энергиями ионизации 0.206 (C_2) и 0.390 эВ. В кремнии, легированном селеном, содержатся также более мелкие донорные состояния с энергиями ионизации порядка 0.1 эВ (C_3), которые, по-видимому, обусловлены образованием более сложных комплексов Se_x [10,11]. Наблюдаемые в процессе термообработок изменения концентрации уровней C_1 , C_2 и C_3 авторы цитированных работ связывают с образованием и распадом различных примесных комплексов, формирующихся с участием атомов селена. Как было экспериментально показано [11], в процессе взаимопревращений электрически активных центров полное количество атомов примеси, участвующих в реакциях комплексообразования, остается неизменным.

Из данных рис. 2 видно, что увеличение скорости охлаждения образцов приводит к уменьшению концентрации уровней 0.2 и 0.11 эВ, которые соответствуют центрам Se_2 и Se_x . По-видимому, это связано с тем, что, начиная с некоторой скорости охлаждения кристалла, затрудняется связывание селена в комплексы, которые содержат два и более атомов примеси. Поэтому естественно ожидать, что уменьшение концентрации 0.2 и 0.11 эВ уровней может сопровождаться увеличением концентрации центров с энергией ионизации 0.3 эВ, которые обусловлены изолированными атомами селена.

На рис. 3 представлена зависимость концентрации уровней с энергией 0.2 и 0.11 эВ от давления пара селена. Результаты относятся к образцам, которые после проведения диффузии медленно охлаждались вместе с печью. (Данные соответствуют условиям, при которых получены результаты, показанные в левой части рис. 2, т.е. в отсутствие воздушной закалки). В качестве исходного материала использовался кремний, выращенный как методом Чохральского, так и методом зонной плавки. Заметим также, что в образцах, изготовленных из FZ-кремния, после проведения диффузии концентрация кислорода возрастала от величины, характерной для

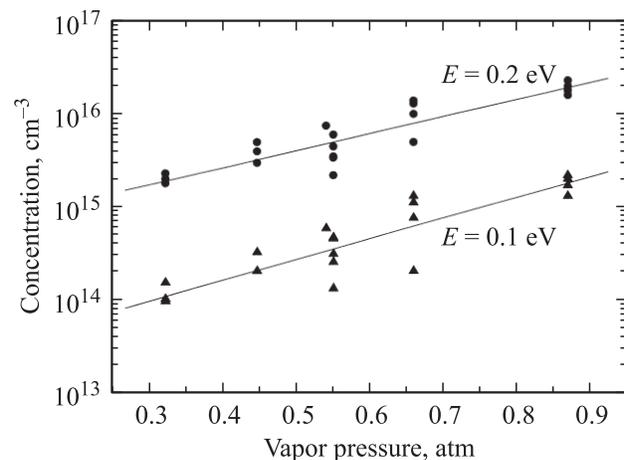


Рис. 3. Зависимость концентрации уровней селена с энергиями ионизации 0.2 и 0.11 эВ от давления пара селена во время диффузии.

этого материала, до значений, близких к типичным для CZ-кремния ($\sim 5.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). По-видимому, накопление кислорода связано с тем, что при проведении высокотемпературного процесса в запаянной кварцевой ампуле имеется достаточно высокое содержание кислорода, который диффундирует в пластины кремния (заметим, что значения коэффициентов диффузии селена и кислорода в кремнии близки). Важный в прикладном отношении результат состоит в том, что использование FZ-кремния не приводит к заметным отличиям в концентрациях введенных уровней относительно CZ-кремния.

Как видно из данных рис. 3, наблюдается довольно сильная зависимость концентрации введенных уровней от давления пара селена. Так, при повышении P_{Se} от 0.32 до 0.87 атм концентрации уровней с энергиями 0.2 и 0.11 эВ растут на порядок величины и более. Концентрация изолированных атомов Se (уровень C_1) также растет — более чем в 2 раза (на рис. 3 не показано).

Как отмечено во Введении, для обеспечения высокого быстродействия (при сохранении достаточно высокой чувствительности ПП) величина проводимости фотоприемника при температуре порядка температуры жидкого азота должна составлять $\sim 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что соответствует концентрации электронов $\sim 10^8 \text{ см}^{-3}$. Поскольку в области рабочих температур имеется сильная температурная зависимость проводимости легированного селеном кремния, для достижения оптимальной величины проводимости необходима довольно точная компенсация центров селена акцепторными состояниями.

Представленные на последнем рисунке результаты позволяют определять значение давления пара селена, оптимальное для получения фотоприемников с необходимыми свойствами. Для нахождения этой величины использовалась та же программа, которая применяется для определения параметров образцов на основе холловских данных. При использовании кремния с известным содержанием мелких акцепторов программа позволяет найти концентрации уровней селена, которые обеспечивают оптимальное значение проводимости полупроводника при рабочей температуре фотоприемника. Далее, из данных рис. 3 находится искомое давление паров селена.

В соответствии с вышеизложенной методикой были изготовлены несколько экспериментальных партий фотоприемников. Прозрачный для ИК света электрический контакт формировался на одной из поверхностей пластины путем диффузии фосфора при температуре 850°C в течение 40 мин. Как было установлено, данная операция не приводит к существенному изменению свойств объема фотоприемника.

Выполненные лабораторные испытания ПП свидетельствуют, что при использовании разработанных Si:Se-фотоприемников преобразователи способны регистрировать тепловые изображения нагретых объектов при временном разрешении в микросекундной области и минимальной температуре объекта $\sim 200^\circ\text{C}$.

4. Заключение

В работе исследовано легирование монокристаллического кремния селеном из газовой фазы в запаянных ампулах. Определено влияние давления пара диффузанта на концентрации уровней 0.11 и 0.2 эВ, введенных в кремний при температуре процесса 1240°C . Энергии ионизации и концентрации примесных центров определялись путем измерений температурных зависимостей эффекта Холла и последующего анализа экспериментальных данных с помощью соотношений, описывающих статическое равновесие в системе носителей заряда легированного и компенсированного полупроводника. Показано влияние режима охлаждения легированных (и прогретых до высокой температуры) образцов на концентрации электрически активных центров селена. Использование полученных данных позволяет получать материал фотоприемников со свойствами, которые необходимы для решения задач высокоскоростной термографии с помощью преобразователей изображений полупроводник–газоразрядный промежуток.

Авторы благодарят Е.В. Берегулину и Н.А. Шувал-Сергеева за помощь в проведении исследований. Мы также благодарны Н.В. Абросимову, который предоставил ряд образцов, исходных для легирования.

Работа поддержана президентским грантом научных школ России (грант НШ-5920.2006.2), а также РФФИ (проект 07-2-00168-а).

Список литературы

- [1] Ш.С. Касымов, Л.Г. Парицкий. Деп. ВИНТИ, № 2693 (1974).
- [2] Ю.А. Астров, Л.М. Порцель. ЖТФ, **51**, 2502 (1981).
- [3] Ю.А. Астров, Л.Г. Парицкий, Л.М. Порцель, С.М. Рывкин. Деп. Электроника, № ДЭ-2472, 1978 г.
- [4] L.M. Portsel, Yu.A. Astrov, I. Reimann, E. Ammelt, H.-G. Purwins. J. Appl. Phys., **85**, 3960 (1999).
- [5] V.M. Murugov, A.G. Kravchenko, V.P. Lazarchuk, D.N. Litvin, V.V. Mis'ko, S.I. Petrov, A.V. Senik, Yu.N. Sheremetiev. Proc. SPIE, **4948**, 801 (2003).
- [6] N. Sclar. Prog. Quant. Electron., **9**, 149 (1984).
- [7] N. Sclar. Infr. Phys., **16**, 435 (1976).
- [8] Г.Б. Горлин, В.Т. Туланов, Х.Б. Сябеков. ЖТФ, **67**, 142 (1997).
- [9] Yu.A. Astrov, L.M. Portsel, A.N. Lodygin, V.B. Shuman, E.V. Beregulina. Sol. St. Phenomena, **108–109**, 401 (2005).
- [10] E. Janzén, R. Stedman, G. Grossmann, H.G. Grimmeiss. Phys. Rev. B, **29**, 1907 (1984).
- [11] А.А. Таскин, Е.Г. Тишковский. ФТП, **30**, 1306 (1998).
- [12] C.-S. Kim, E. Ohta, M. Sakata. Jpn. J. Appl. Phys., **18**, 909 (1979).
- [13] N. Sclar. J. Appl. Phys., **52**, 5207 (1981).
- [14] Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. Химические свойства неорганических веществ (М., Химия, 2000).
- [15] А.А. Таскин, Е.Г. Тишковский. ФТП, **26**, 641 (2002).

Редактор Л.В. Беляков

Development of photodetectors for image converters: doping silicon with selenium from gas phase

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

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

Abstract High-speed recording of processes in the infrared range of light can be realized, when applying semiconductor-discharge gap image converters. To develop photodetectors that would display properties needed to solve this problem, we have studied the efficiency of doping of silicon with selenium. The doping is performed in closed silica ampoules at temperature 1240°C in the range of selenium pressure $P_{\text{Se}} = 0.27\text{--}1.0$ atm. The obtained samples are investigated with the Hall effect measurements. The strong dependence of concentrations of introduced impurity centers on the P_{Se} value is found. The effect is the same when using Czochralski or float zone crystals as the starting material. The image converters where fabricated photodetectors are used allow solving problems of high-speed thermography of remote objects.