

Увеличение длины диффузии электронов в кристаллах *p*-кремния под действием ультразвука

© О.Я. Олих, И.В. Островский

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,
03127 Киев, Украина

E-mail: olikh@mail.univ.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 30 мая 2001 г.

В окончательной редакции 18 октября 2001 г.)

Исследовано влияние ультразвука в диапазоне 0.8–5.5 МГц на длину диффузии неосновных носителей заряда в бездислокационном *p*-кремнии. Длина диффузии измерялась методом поверхностного фотоэлектрического напряжения. Обнаружен эффект ее динамического увеличения (в 2 раза при интенсивности звука 3 Вт/см²). Исследованы амплитудные зависимости эффекта и его кинетические характеристики при ультразвуковом нагружении образцов и после выключения звука. Для объяснения наблюдаемых явлений предложена модель перестройки рекомбинационных центров под действием ультразвука.

Известно, что интенсивный ультразвук (УЗ), распространяясь в твердых телах, может существенно влиять на состояние дефектов структуры [1–6]. Например, УЗ формирует приповерхностный слой в кремнии [1], вызывает диссоциацию сложных комплексов, состоящих из нескольких точечных дефектов [2], усиливает геттерирование дислокациями и преципитатами точечных дефектов [3], снижает энергетический барьер диффузии дефектов [4–6]. Основные успехи в физическом понимании характера воздействия УЗ связаны с дислокационным механизмом акусто-дефектного взаимодействия [4,6,7]. В то же время мало исследованными остаются бездислокационные твердые тела.

В данной работе представлены результаты изучения влияния УЗ на монокристаллы кремния. Исследовались образцы *Cz-p-Si* „солнечного“ класса. Полученные результаты представляют интерес в связи с пониманием физических процессов взаимодействия УЗ с подсистемой точечных дефектов в бездислокационных полупроводниковых кристаллах.

1. Образцы и методика измерений

В работе исследовалось влияние УЗ на диффузионную длину неосновных носителей заряда L в *Cz-Si*. В опыте использовались пластины кремния *p*-типа, (100) среза, толщиной 340 мкм, легированные бором ($\rho = 0.5\text{--}2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$). Концентрация кислорода $N_O \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, углерода $N_C \leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Как показали рентгенографические исследования, плотность дислокаций в образцах меньше 10 cm^{-2} , т.е. образцы являются практически бездислокационными.

Длина диффузии измерялась при помощи SPV-метода [8,9], который базируется на изучении зависимости величины поверхностного фотоэлектрического напряжения (V_{sp}) от длины волны монохроматического освещения. Преимуществом этого метода является его применимость в условиях изменения концентрации но-

сителей в образце [10]. Схема экспериментальной ячейки приведена на рис. 1. V_{sp} измерялось конденсаторным методом при помощи электрода на противоположной от освещаемой поверхности образца. Эксперимент проводился при комнатной температуре.

Ультразвуковые колебания в пластине возбуждались с помощью керамических (ЦТС-19) пьезопреобразователей, приклеенных на образец. На один из пьезопреобразователей подавалось переменное напряжение частотой $f = 0.8\text{--}5.5 \text{ MHz}$ и амплитудой V_{us} до 40 В. В результате этого в Si генерировались акустические колебания, наличие которых контролировалось другим пьезопреобразователем, расположенным на противоположном конце кремниевого образца. На основании результатов измерения скорости распространения УЗ волн проведена их идентификация — это волны Лэмба (a_0 и s_0 мод).

Интенсивность УЗ, вводимого в образец, составляла $W_{us} \approx 0.5 \text{ W/cm}^2$ при $V_{us} = 10 \text{ V}$ и $f = 0.8 \text{ MHz}$.

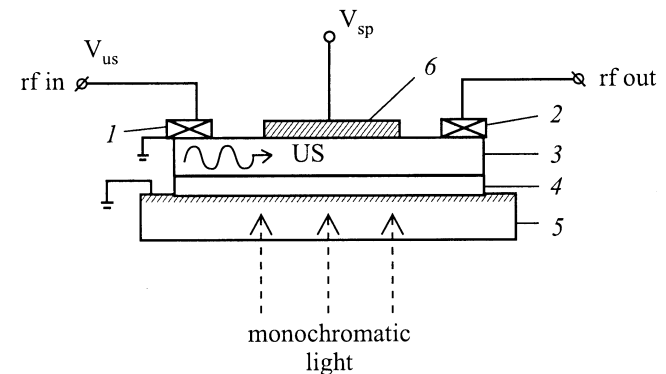


Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки для измерения длины диффузии неосновных носителей заряда в полупроводниковой пластине в условиях УЗ нагружения. 1, 2 — пьезопреобразователи, 3 — образец кремния, 4 — слюда, 5 — стекло с нанесенным прозрачным электродом, 6 — металлический электрод для регистрации фотоэлектрического напряжения.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Длина диффузии неосновных носителей заряда (ННЗ) — электронов — измерялась как при отсутствии ультразвука, так и при его возбуждении. Для исследуемых образцов *p*-Si без акустического нагружения исходная длина диффузии L_0 была 15–25 μm . Присутствие УЗ стимулировало увеличение L , при максимальных интенсивностях звука это увеличение составляло 100%. Отметим, что все акустостимулированные изменения имели обратимый характер, т.е. после снятия УЗ нагружения материала за некоторое время параметры возвращались к исходным значениям.

На рис. 2 приведена типичная зависимость относительного изменения L от времени УЗ обработки. Такая форма временной зависимости нарастания L (область *ab*) и спада после выключения УЗ (область *bc*) является типичной для всех используемых частот и амплитуд УЗ. Максимальная длина диффузии L_{us} достигалась за время УЗ обработки около $5 \times 10^3 \text{ s}$ и зависела от интенсивности УЗ. На рис. 3 приведены типичные зависимости L_{us} от W_{us} . Видно, что эффект акустостимулированного увеличения L имеет пороговый характер (при $W_{us} \approx 0.5 \text{ W/cm}^2$) и характеризуется насыщением при больших интенсивностях УЗ ($> 2 \text{ W/cm}^2$). Также наблюдается гистерезис, состоящий в том, что при начальном нагружении зависимость $L_{us}(W_{us})$ идет по кривой *ABCD*, а при последующих циклированиях — по кривой *AFED*. Восстановление исходной зависимости (*ABCD*) наблюдалось только после хранения образцов 2–3 недели при комнатной температуре.

Контроль температуры пластины Si в процессе УЗ нагружения проводился с помощью медь-константановой термопары. Было установлено, что при максимальной УЗ нагрузке температура образца увеличивается на 15–18 К. При контрольном нагреве образца на 18 К без УЗ возрастание L составляло менее 10%. Отметим, что полученная температурная зависимость L в пределах точности измерений L (5–7%) согласуется с данными работы [11].

Известно, что в Si при средних уровнях легирования ($< 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) и комнатных температурах рекомбинация носителей заряда идет в основном через глубокие уровни [12,13]. Предполагая, что в условиях используемого УЗ воздействия на кристалл указанный механизм рекомбинации остается преобладающим, в рамках модели Шокли–Рида–Холла можем записать

$$L^{-2} = D^{-1} v_T \sum_k S_k N_k, \quad (1)$$

где D и v_T — коэффициент диффузии и тепловая скорость электронов, S_k и N_k — поперечное сечение захвата и концентрация рекомбинационных центров k -типа соответственно. Из (1) следует, что величина, обратная квадрату длины диффузии, непосредственно

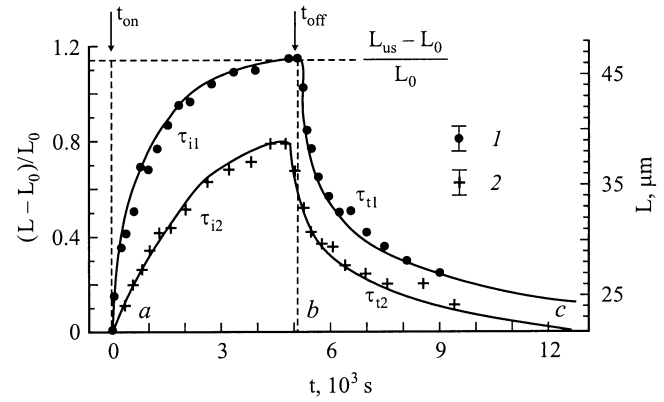


Рис. 2. Кинетика возрастания (участок *ab*) длины диффузии при включении УЗ ($t = t_{on}$) и спада (участок *bc*) длины диффузии после его выключения ($t = t_{off}$). $f = 0.78 \text{ MHz}$, $V_{us} = 35 \text{ V}$ (1), 25 V (2). $L_0 = 22 \mu\text{m}$ — длина диффузии без УЗ. $\tau_{i1} < \tau_{i2}$, $\tau_{r1} = \tau_{r2}$.

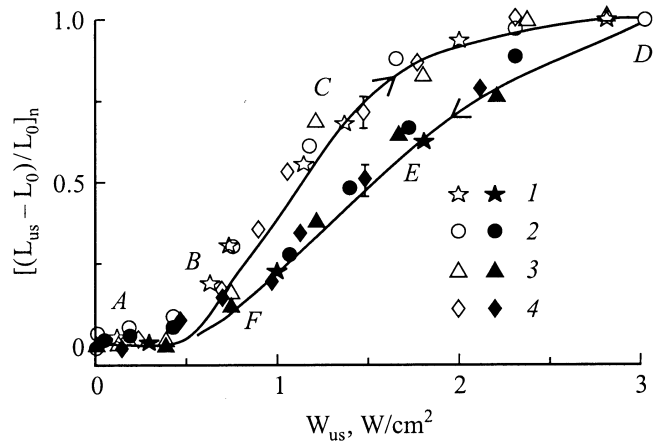


Рис. 3. Зависимость изменения длины диффузии от интенсивности УЗ. Темные точки получены при начальном цикле нагружения, светлые — при последующих. Разные типы точек показывают результаты, полученные на разных частотах УЗ и образцах. $f = 0.78$ (1–3), 1.8 MHz (4). Величина $[(L_{us} - L_0)/L_0]_n = 1$ соответствует значению $(L_{us} - L_0)/L_0 = 1.2$ (1), 1.15 (2), 0.95 (3), 0.48 (4).

определяется параметрами глубоких уровней, а ее изменение $\Delta L^{-2} \equiv L_0^{-2} - L_{us}^{-2}$ пропорционально изменению $(S_k \cdot N_k)$, поскольку $(D^{-1} v_T)$ в условиях опыта остаются практически постоянными. Учитывая изложенное выше, участки нарастания и спада L (*ab* и *bc* на рис. 2) можно описать с помощью следующих соотношений:

$$\Delta L_i^{-2} = \Delta L_{us}^{-2} [1 - \exp(-t/\tau_i)], \quad (2)$$

$$\Delta L_t^{-2} = \Delta L_{us}^{-2} \exp(-t/\tau_t), \quad (3)$$

где $\Delta L_{us}^{-2} \equiv L_0^{-2} - L_{us}^{-2}$, τ_i и τ_t — характерные времена изменений в системе рекомбинационных центров,

характеризующие увеличение (ΔL_i) и спад (ΔL_t) длины диффузии ННЗ соответственно. Отметим, что выражения (2), (3) являются стандартными для кинетических процессов первого порядка. На основании (2), (3) можно записать следующие соотношения:

$$F_i \equiv \ln \left(\frac{L_0^2}{L^2} \frac{L_{us}^2 - L^2}{L_{us}^2 - L_0^2} \right) = -\frac{t}{\tau_i}, \quad (4)$$

$$F_t \equiv \ln \left(\frac{L_{us}^2}{L^2} \frac{L^2 - L_0^2}{L_{us}^2 - L_0^2} \right) = -\frac{t}{\tau_t}. \quad (5)$$

Временные зависимости F_i и F_t , полученные при различных V_{us} , приведены на рис. 4, *a* и *b* соответственно. Как видно, зависимости $F_i(t)$ и $F_t(t)$ достаточно хорошо аппроксимируются прямыми, наклон которых позволяет определить τ_i и τ_t . Было найдено, что τ_i зависит от амплитуды УЗ, а τ_t — нет. При последующих циклах „включение–выключение УЗ“ τ_i и τ_t остаются прежними.

Анализ обнаруженной амплитудной зависимости τ_i проведем в рамках диффузионной теории перестройки рекомбинационных центров. В общем виде характерное

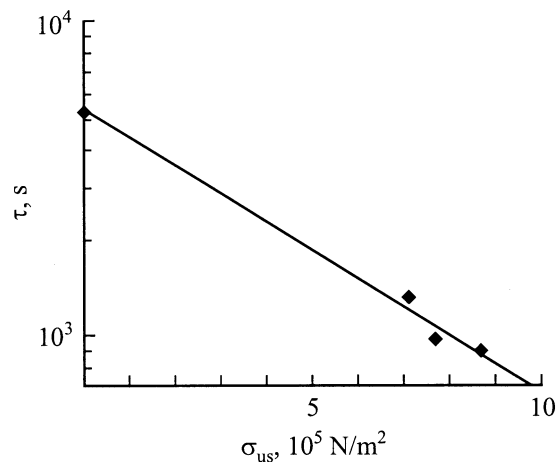


Рис. 5. Зависимость времени релаксации от механического напряжения в ультразвуковом поле.

время релаксации τ в системе рекомбинационных центров может быть записано как

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a^0/kT), \quad (6)$$

где E_a^0 — энергия активации процесса, результатом которого является изменение L (например, диффузии атомов или ионов, входящих в состав дефектов), τ_0 — некоторая постоянная, обратная тепловой частоте релаксации. В условиях механического нагружения кристалла изменение E_a^0 может быть аппроксимировано линейной зависимостью [4,6,14]: $E_a = E_a^0 - \gamma\sigma$, где σ — механическое напряжение, γ — некий активационный объем. В нашем случае, когда происходит нагружение кристалла с помощью УЗ, $\sigma_{us} = (2\rho_s v_{us} W_{us})^{1/2}$ (где ρ_s — плотность кремния, v_{us} — скорость УЗ), а γ приобретает смысл эффективного коэффициента взаимодействия УЗ с дефектами кристалла.

Таким образом, в условиях УЗ нагружения

$$\tau = \tau_0 \exp((E_a^0 - \gamma\sigma_{us})/kT). \quad (7)$$

Выражение (7) позволяет оценить величину γ . На рис. 5 приведена экспериментально полученная зависимость τ от σ_{us} ; из наклона приведенной прямой найдено значение $\gamma = (8 \pm 2) \times 10^{-27} \text{ м}^3$. Данная величина γ отвечает эффективному радиусу акустодефектного взаимодействия около 12 Å, что сравнимо с параметром решетки. Подобное значение может быть связано только с точечными дефектами, (включая их комплексы). Физический смысл γ может быть определен как эффективный объем взаимодействия упругого поля комплексного дефекта с УЗ колебаниями.

3. Возможный механизм влияния УЗ

При анализе возможных механизмов влияния УЗ на L в образцах „солнечного“ Si необходимо учитывать следующее: а) сравнительно низкие исходные

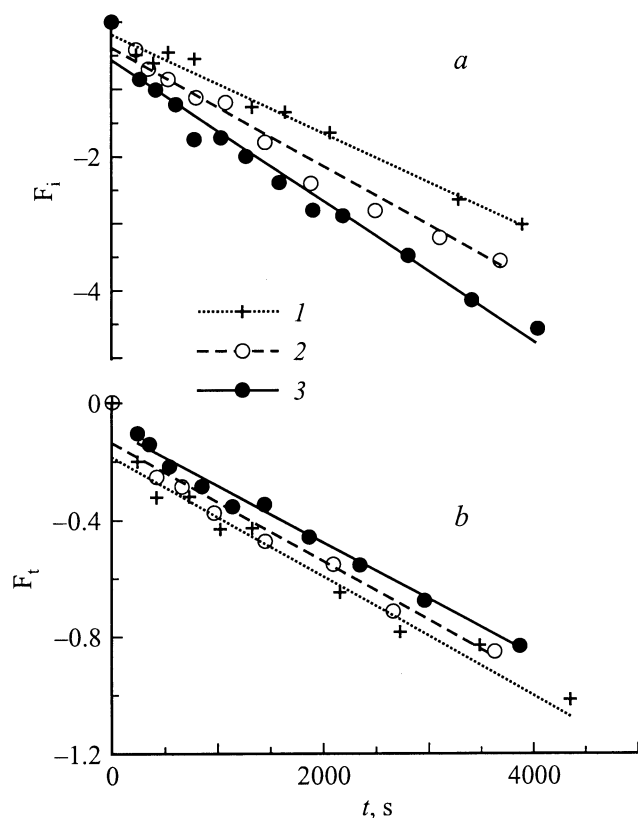


Рис. 4. Временные зависимости F_i (*a*) и F_t (*b*) из выражений (4), (5) при $f = 0.78 \text{ МГц}$. $V_{us} = 25$ (1), 30 (2), 35 В (3). Наклон зависимостей F_i и F_t от t дает характерные релаксационные времена τ_i и τ_t соответственно. Рассчитанные $\tau_i = 21$ (1), 16 (2), 15 min (3), $\tau_t \approx 80 \text{ min}$ (1–3).

значения L_0 (в десятки микрон), что свидетельствует о большой концентрации рекомбинационных центров (порядка $10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$); б) долговременный (десятки минут) характер переходных процессов при включении и выключении УЗ, что характерно для диффузионного механизма перестройки дефектной структуры [4]; в) обратимость амплитудных и временных изменений.

Полученные экспериментальные результаты можно объяснить с помощью модели бистабильного акусто-активного рекомбинационного центра, которая предусматривает два стабильных состояния (*A* и *B*) дефекта, отличающиеся сечениями захвата носителей, например $S_A > S_B$. В исходном состоянии вероятность нахождения дефекта в состоянии *A* выше. При УЗ нагружении часть дефектов переходит в состояние *B*, что приводит к снижению темпа рекомбинации за счет уменьшения сечения захвата. После прекращения действия УЗ система дефектов возвращается в исходное положение. Такими дефектами в Si могут быть пары атома легирующей примеси и междоузельного атома металла: Cr–B, Fe–B, Fe–Al, о бистабильности которых известно давно [15–17]. Подчеркнем, что именно примеси тяжелых металлов наиболее значительно уменьшают длину диффузии ННЗ [11,12].

В качестве примера проанализируем пару Fe–B. Для снижения L_0 до 20 микрон достаточно присутствия в Si железа с концентрацией $10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$ [11,12]. При комнатной температуре в Si:B атомы железа практически полностью связаны в комплексы $\text{Fe}_i\text{--B}_s$ [18]. Бистабильность такого комплекса является следствием того, что ион железа может находиться как в ближайшем к атому бора *T*-междоузлии (*A*-конфигурация), так и в следующем (*B*-конфигурация) [16]. Расстояние между двумя энергетическими уровнями пары, соответствующими зарядовым состояниям Fe^{2+} и Fe^+ , на 0.14 eV меньше в *B*-конфигурации [16]. В рамках обсуждаемой модели акустостимулированный переход комплекса из состояния *A* в состояние *B* представляется как диффузия междоузельного иона железа в поле УЗ волны из одного междоузлия в другое с последующей перезарядкой $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^+$ части дефектов для достижения термодинамического равновесия между различными зарядовыми состояниями. Снижение доли Fe^{2+} должно привести к уменьшению сечения захвата электронов и последующему увеличению L . Стимуляция диффузии примесного атома в поле УЗ происходит благодаря взаимодействию с неравновесными фононами, возбужденными ультразвуком [19]. Явление перезарядки иона при изменении его пространственного положения также известно [20].

Для проверки описанной модели были проведены эксперименты с дополнительной подсветкой образцов. Известно, что достаточно интенсивное ($\sim 10 \text{ W/cm}^2$) освещение кристаллов кремния белым светом при комнатной температуре приводит к распаду пар типа Fe–B [10].

Это проявляется в уменьшении длины диффузии ННЗ, так как сечение захвата электронов у ионов междоузельного железа больше, чем у пары $\text{Fe}_i\text{--B}_s$. Освещение исследуемых образцов в отсутствии ультразвукового нагружения действительно приводило к уменьшению L приблизительно на 15%. Если же образцы освещались во время УЗ обработки, уменьшение длины диффузии было значительно большим и акустостимулированное увеличение L практически подавлялось под действием света. В рамках предложенной модели этот факт объясняется фотостимулированным распадом пар.

Другими дефектами в Si, которые могут принимать участие в акустодефектном взаимодействии, являются комплексы, включающие вакансии. Так, бистабильным дефектом является пара вакансии–бор [21], а комплекс вакансии с атомом легирующей примеси в разных конфигурациях в результате частичного внутреннего перераспределения заряда имеет существенно различные рекомбинационные свойства [22]. Таким образом, индуцированный ультразвуком переход в подобном дефекте также должен привести к изменениям L .

Таким образом, в работе 1) впервые обнаружен эффект динамического увеличения длины диффузии электронов в бездислокационных кристаллах кремния *p*-типа под действием ультразвука; 2) определен эффективный объем акустодефектного взаимодействия $\gamma = (8 \pm 2) \times 10^{-27} \text{ м}^3$, что свидетельствует о взаимодействии ультразвука с точечными дефектами; 3) предложена модель акустостимулированной перестройки рекомбинационных центров кристалла кремния. Рассмотрены возможности прохождения таких процессов в парах дефектов, включающих примесные атомы в узле и междоузлии или в комплексах с вакансиями.

Авторы выражают благодарность Institut für Halbleiterphysik Frankfurt (Oder) за частичную поддержку исследований.

Список литературы

- [1] И.В. Островский, Л.П. Стебленко, А.Б. Надточий. ФТТ **42**, 3, 478 (2000).
- [2] S. Ostapenko, R. Bell. J. Appl. Phys. **77**, 10, 5458 (1995).
- [3] И.Б. Ермолович, В.В. Миленин, Р.В. Конакова, Л.Н. Применко, И.В. Прокопенко, В.Л. Громашевский. ФТП **31**, 4, 503 (1997).
- [4] В.С. Аракелян, А.А. Авакян, Л.К. Капанакян. ФТТ **27**, 8, 2536 (1985).
- [5] M.K. Sheinkman, L.V. Borkovskaya, B.R. Dzhumaev, I.A. Drazdova, N.E. Korsunskaya, I.V. Morkevich, A.F. Singaevsky. Mater. Sci. Forum **196–201**, 1467 (1995).
- [6] А.И. Власенко, Я.М. Олих, Р.К. Савкина. ФТП **33**, 4, 410 (1999).
- [7] Ju.M. Khalack, V.M. Loktev, A.B. Nadtochii, I.V. Ostrovskii, H.G. Walter. Condens Mater Phys. **11**, 61 (1997).
- [8] A.M. Goodman. J. Appl. Phys. **32**, 12, 2550 (1961).

- [9] J. Lagowski, P. Edelman, M. Dexter, W. Henley. *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 2, A185 (1992).
- [10] J. Lagowski, P. Edelman, A.M. Kontkiewicz, O. Milic, W. Henley, M. Dexter, L. Jastrzebski. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 22, 3043 (1993).
- [11] F. Shimura, T. Okui, T. Kusama. *J. Appl. Phys.* **67**, 11, 7168 (1990).
- [12] D.K. Schroder. *IEEE Transactions on Electron Devices* **44**, 1, 160 (1997).
- [13] A. Hangleiter. *Phys. Rev.* **B35**, 17, 9149 (1987).
- [14] Д. Хирт, И. Лоте. *Теория дислокаций*. Атомиздат, М. (1972).
- [15] A. Chantre, D. Bois. *Phys. Rev.* **B31**, 12, 7979 (1985).
- [16] H. Nakashima, T. Sadoh, T. Tsurushima. *Phys. Rev.* **B49**, 24, 16 983 (1994).
- [17] H. Overhof, H. Wehrich. *Phys. Rev.* **B55**, 16, 10 508 (1997).
- [18] G. Zoth, W. Berholz. *J. Appl. Phys.* **67**, 11, 6764 (1990).
- [19] V.N. Pavlovich. *Phys. Stat. Sol. (b)* **180**, 1, 97 (1993).
- [20] В.Л. Винецкий, Г.Е. Чайка. *ФТТ* **28**, 11, 3389 (1986).
- [21] A. Chantre. *Phys. Rev.* **B32**, 6, 3687 (1985).
- [22] O.O. Awadelkarim, B. Monemar. *Phys. Rev.* **B38**, 14, 10 116 (1988).