

## DLTS - СПЕКТРОСКОПИЯ ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ДЕФЕКТОВ В ОБЛУЧЕННОМ N-КРЕМНИИ

*Б.А.Комаров*

*Институт физики твердого тела и полупроводников, г.Минск, Беларусь*

Методами ємнісної спектроскопії досліджені процеси емісії та захоплення електронів радіаційними дефектами, уведеними опроміненням швидкими електронами в гідрогенізований кремній n-типу, що пройшов температурну обробку 300...400° С. Встановлена залежність амплітуди спектру від температури при застосуванні стандартного метода DLTS. Показано, що характер спектра визначається амфотерними властивостями дефекта з вмістом водню, для якого процеси емісії та захвату носіїв здійснюються через проміжний нейтральний метастабільний стан. Проведена оцінка можливості застосування стандартного підходу  $\tau = f(T_m)$  до таких спектрів. Зазначено, що до отримання достовірної інформації необхідно комплексне дослідження процесів емісії і захвату ємнісними методами із залученням експериментальних даних, отриманих іншими методами (ефект Холла, ІК-спектроскопія).

Методами ємкостной спектроскопии исследованы процессы эмиссии и захвата электронов радиационными дефектами, введенными облучением быстрыми электронами в гидрогенизированный кремний n-типа, прошедший температурную обработку 300...400°С. Обнаружена зависимость амплитуды спектра от температуры при применении стандартного метода DLTS. Показано, что характер спектра определяется амфотерными свойствами водородосодержащего дефекта, для которого процессы эмиссии и захвата носителей осуществляются через промежуточное нейтральное метастабильное состояние. Проведена оценка применимости стандартного подхода  $\tau=f(T_m)$  к анализу таких спектров. Отмечено, что для получения достоверной информации необходимо комплексное исследование процессов эмиссии и захвата емкостными методами с привлечением экспериментальных данных, полученных другими методами (эффект Холла, ИК-спектроскопия).

The emission and the electron capture by the radiation defects induced by fast electrons irradiation to the hydrogenized silicon of n-type, thermal treated at 300...400° C were investigated by the capacitance spectroscopy. The spectrum amplitude dependence on temperature was revealed by the standard DLTS method use. It is shown that spectrum pattern is defined by the hydrogenous defect amphoteric properties. The carrier emission and capture for such defects are realized through the neutral metastable state. The possibility of the standard procedure  $\tau = f(T_m)$  use to the analysis of such spectra was examined. It is shown that to obtain the real information the complex investigation of emission and capture by capacitance methods is necessary. This investigation will be realized also on the base of experimental data, obtained by other methods. (Hall effect, IR-spectroscopy).

В настоящее время для определения параметров глубоких дефектных центров в полупроводниках широко используются методы емкостной спектроскопии и особенно метод глубоко уровневой переходной спектроскопии DLTS. Данный метод позволяет получать панорамный DLTS-спектр электрически активных дефектов при однократном прохождении по температуре, по форме подобный оптическому. В своей основополагающей работе по DLTS-методу [1] Лэнг отмечал, что для корректного определения параметров центров при обработке таких спектров необходимо выдерживать определенные условия эксперимента. Так поддержание постоянным соотношения времен выборки сигнала  $t_2/t_1$ , определяющего величину 'окна эмиссии' для случая дискретной ловушки с экспоненциальным процессом эмиссии носителей, позволяет получить линии DLTS-спектра, амплитуда которых не зависит от температуры. Такой режим проведения эксперимента стал стандартным на сегодняшний день, что поз-

воляет сравнивать экспериментальные данные, полученные разными исследователями. Однако в ряде работ [2-6], где использовался стандартный DLTS-метод, обращается внимание на температурную зависимость амплитуды линий спектра. В работе [7] рассмотрены некоторые физические процессы, приводящие к зависимости амплитуды пика DLTS от температуры в кремнии с глубокими центрами. Содержание данной работы расширяет перечень физических явлений, ответственных за температурную зависимость сигнала спектра стандартного DLTS-метода.

Недавно методами ИК-спектроскопии и эффекта Холла был описан новый метастабильный, связанный с водородом, дефект (MHR) в насыщенных водородом кристаллах кремния n-типа [8,9]. Этот центр эффективно вводится в Si<O,H>-кристаллы облучением быстрыми электронами и последующей температурной обработкой при  $T = 300...400$  °С. Показано, что этот центр является амфотерным и обла-

дает свойствами системы Андерсена с мелким донорным ( $E_d = E_c - 0.043 \text{ эВ}$ ) и глубоким акцепторным ( $E_a = E_c - 0.11 \text{ эВ}$ ) уровнями. Было отмечено, что электронные свойства центра весьма подобны свойствам DX-центров в соединениях  $A_3 - V_5$ . Применение методов емкостной спектроскопии выявило некоторые проблемы корректного определения основных параметров MHR-центров. В частности, положение акцепторного уровня таких центров, определенное методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS), существенно отличалось от аналогичных параметров, полученных указанными выше методами, а сечение захвата электронов имело аномальное значение [10]. Поэтому целью данной работы являлось получение достоверной информации при применении методов емкостной спектроскопии при исследовании электронных свойств MHR-центров.

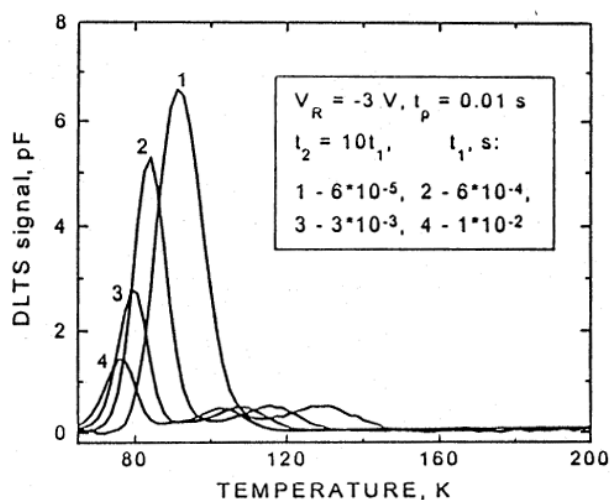


Рис. 1. DLTS-спектры гидрогенизированного (при  $T = 120^\circ \text{C}$ ) и облученного быстрыми электронами ( $\Phi = 16 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) Cz-Si образца после отжига при  $350^\circ \text{C}$

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследовались кристаллы кремния, выращенные методом Чохральского и легированные фосфором ( $N_p = 5 \cdot 10^{14} \dots 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ). Водород вводился в образец при температурной обработке в водородной среде при  $T = 1000 \dots 1200^\circ \text{C}$  с последующим быстрым охлаждением. Облучение быстрыми электронами с энергией  $3,5 \text{ МэВ}$  и интенсивностью  $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  проводилось при комнатной температуре. После облучения температурные обработки проводились в атмосфере аргона. Шоттки-барьеры для емкостных измерений изготавливались напылением золота на образцы.

Измерения, проведенные методом DLTS, показали, что в кристаллах, отожженных при  $350^\circ \text{C}$ , в области температур  $70 \dots 100 \text{ K}$  наблюдается наиболее интенсивный пик, связанный с ионизацией MHR-центра (рис.1).

Отличительной особенностью DLTS-спектра MHR-центра от традиционных спектров радиационных дефектов в кремнии, например А-центра, явля-

лось изменение амплитуды линии DLTS-спектра с изменением температуры и длительности импульсов заполнения. Возрастание величины этого пика с температурой измерения указывает на температурную зависимость скорости захвата свободных электронов этой ловушкой.

Обработка таких спектров стандартным методом [1] по температуре максимума пика для данного временного окна, а также применение метода анализа формы линии [11] приводило к некорректному определению энергии термической эмиссии ( $0.22 \text{ эВ}$ ) и сечения захвата электронов ( $10^{-11} \text{ см}^2$ ) MHR-центрами. Удовлетворительные результаты были получены при обработке спектров с изменяющейся амплитудой по точкам пересечения соседних линий [5] ( $0.16 \text{ эВ}$ ,  $10^{-15} \text{ см}^2$ ). Однако достоверные данные можно получить только при комплексном исследовании процессов эмиссии и захвата носителей на такие ловушки.

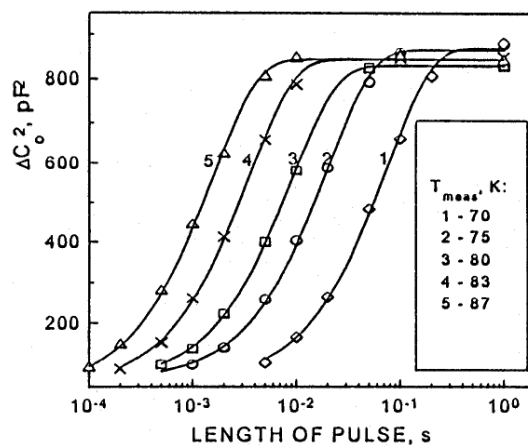


Рис. 2. Изменение квадрата емкости диода при различных температурах в результате захвата электронов MHR-центрами при действии заполняющих импульсов различной длительности

На рис. 2 показаны кинетики захвата для MHR-центра при различных температурах, полученные методом изотермической релаксации емкости.

Видно, что величина начального отклонения квадрата емкости от равновесной величины ( $\Delta C_0^2$ ) зависит от длительности импульса заполнения ( $t_p$ ). Дальнейшее изучение процесса захвата показало, что  $\Delta C_0^2(t_p)$  зависимость согласуется с процессом моноэкспоненциального роста до максимальной величины ( $\Delta C_0^2 \text{ max}$ ) и описывается выражением:

$$\Delta C_0^2 = 2A_0(N_p)_{\text{max}} [1 - \exp(-t_p/\tau_p)], \quad (1)$$

где  $N_p$  – концентрация заполненных ловушек;

$A_0 = q\epsilon A^2 / 2(V_{bi} + V_R)$ ,  $q$  – элементарный заряд;

$\epsilon$  – проницаемость материала;  $A$  – площадь Шоттки контакта;  $V_{bi}$  – диффузионное напряжение диода;  $V_R$  – напряжение обратного смещения;  $t_p$  – длительность импульса заполнения;  $\tau_p$  – постоянная времени процесса заполнения.

Поскольку зарядовое состояние MHR-центра изменяется от однократно отрицательного до одно-

кратно положительного в процессе ионизации (проявление negative – U) [8-10], то в (1) присутствует фактор 2. Сплошные линии на рис.2 представляют зависимости, рассчитанные согласно уравнению (1).

Температурные зависимости скорости эмиссии ( $e_n$ ), полученные методом изотермической релаксации емкости, и обратной постоянной времени процесса заполнения ( $\tau_p$ )-1 для MHR-центра в насыщенном водородом Cz-Si образце показаны на рис.3.

Энергия активации процесса эмиссии определена из зависимости  $\ln e_n - 1/T$  как  $\Delta E_e = 0.15$  эВ. Два различных наклона наблюдаются на зависимости  $\tau_p^{-1} (1/T)$ . Это приводит к мысли, что постоянная времени процесса заполнения ловушек для негатив – U центра может быть определена через скорости эмиссии и захвата как в [13]

$$\tau_p^{-1} = e_n + c_n = e_n + \sigma_n V_{th} n, \quad (2)$$

где  $\sigma_n$  – поперечное сечение захвата электронов ловушкой,  $V_{th}$  – средняя тепловая скорость электронов,  $n$  – концентрация свободных электронов. Два наклона в зависимости  $\tau_p^{-1} (1/T)$  наблюдаются тогда, когда один или другой члены доминируют в правой части уравнения (2).

Из уравнения (2) следует, что величина  $\tau_p^{-1}$  должна всегда превосходить величину  $e_n$ . Экспериментальные результаты, представленные на рис.3, не согласуются с утверждением ( $(e_n)_{эксн.} > (\tau_p^{-1})_{эксн.}$ ). Электрическое поле обратных Шоттки-диодов может быть причиной ускорения эмиссии электронов с ловушек [12], однако облегченная полем эмиссия не может объяснить необычное соотношение скоростей эмиссии и захвата, связанных с MHR-центром.

Известно, что для дефектов с процессами фонон стимулированной эмиссии и захвата, энергия активации эмиссии является суммой термической энергии ионизации и энергетического барьера для захвата электрона [1]. Энергия термической эмиссии однократно отрицательного зарядового состояния MHR-центра определена ранее как  $E(-/0) = 0.11$  эВ [8,9]. Согласно простому расчету энергия активации для захвата электрона должна быть 0.04 эВ ( $\Delta E_c = \Delta E_e - \Delta E(-/0) = 0.15 \dots 0.11$  эВ). Однако эта величина значительно отличается от минимально возможной величины около 0.12 эВ, определенной из анализа процесса захвата на ловушку (низкотемпературная часть кривой 2 на рис. 3).

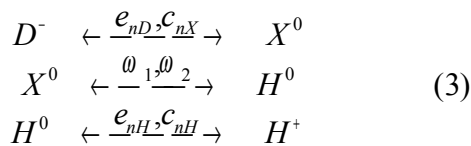
## ОБСУЖДЕНИЕ

Для объяснения представленных выше результатов и результатов, сообщенных в [8-10], предполагается, что переходы между нейтральным ( $H^0$ ) и однократно отрицательным ( $D^{-1}$ ) зарядовыми состояниями MHR-центра идут через промежуточное метастабильное нейтральное состояние.

Соответствующая конфигурационная координатная диаграмма центра представлена на рис.4.

Согласно этой диаграмме четыре различных со-

стояния возможны для центра:  $D^{-1}$ ,  $X^0$ ,  $H^0$  и  $H^+$ . Вариации в плотности состояний описываются через следующую систему переходов:



где стрелки обозначают прямые и обратные скорости реакций.

Изменения в плотности состояний могут быть описаны системой из пяти дифференциальных уравнений первого порядка. Однако полное решение системы является достаточно сложным. Учитывая то, что скорости реакций существенно отличаются и некоторые состояния являются квазиравновесными, и, полагая, что  $N_{MHR} \ll n$  ( $n = \text{const}$ ), можно перейти от такой системы к обычному дифференциальному уравнению первого порядка. В частности, изменения плотности однократно отрицательного зарядового состояния дефекта при постоянной температуре после отклонения от равновесия выражаются простым уравнением:

$$N_{D^{-1}}(t) = (\Delta N_{D^{-1}})_0 \exp(-t/\tau), \quad (4)$$

где  $(\Delta N_{D^{-1}})_0$  – начальное отклонение от равновесной плотности  $D^{-1}$  – состояния и  $\tau$  – постоянная времени процесса. Эта постоянная времени зависит от скоростей реакций как

$$\tau^{-1} = \frac{\omega_1 e_{nD} + c_{nX} \omega_2 f_H}{\omega_1 + c_{nX}}. \quad (5)$$

Анализ (5), проведенный в работах [9,10], показал, что несколько различных членов с их характеристическими энергиями активации могут доминировать в зависимости от положения уровня Ферми. Эмиссия или захват становятся доминирующими, когда уровень Ферми пересекает уровень заполнения  $E(-/+)$  дефекта с негатив-U свойствами, что и наблюдается на эксперименте (см.рис.3).

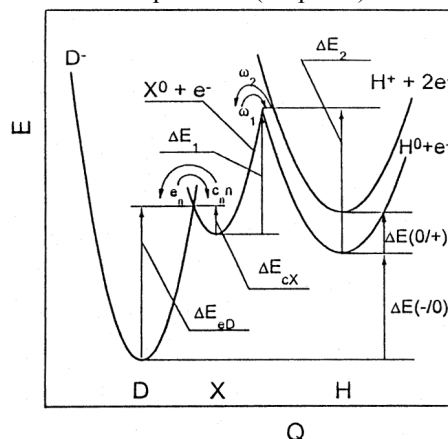


Рис. 4. Конфигурационная координатная диаграмма MHR - центра

Для случая соизмеримых скоростей эмиссии и захвата носителей дефектом функция заполнения ловушки зависит от времени заполнения  $t_p$  и может быть представлена как [6]:

$$f(t_p) = f_{cm} * [1 - \exp(-t_p / \tau_p)], \quad (7)$$

где  $f_{cm}$  - функция заполнения стационарного состояния дефекта при  $t_p \rightarrow \infty$ , а  $\tau_p$  определяется из выражения (5).

Тогда нормализованный сигнал Лэнга и амплитуда пика DLTS будут зависеть от длительности импульса заполнения как

$$L(t_p) = L_0 * f(t_p), \quad (8)$$

где  $L_0$  - стандартный нормализованный сигнал Лэнга [1].

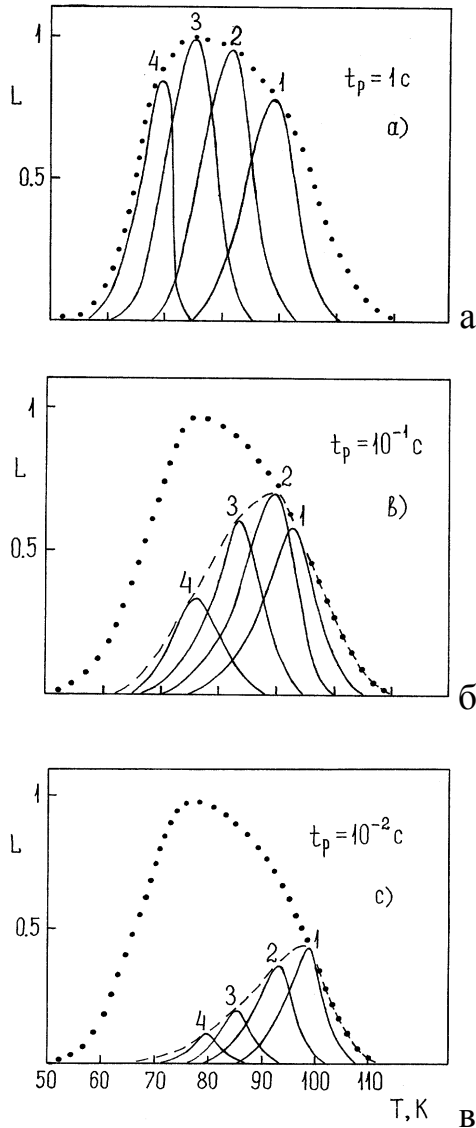


Рис. 5. Трансформация DLTS-спектра MHR-центра от длительности импульсов заполнения

В рамках представлений о метастабильных свойствах MHR-центра и инверсном расположении донорного и акцепторного уровней дефекта, используя представленные экспериментальные данные и полученные в [8-10], проведено численное моделирование поведения линии DLTS-спектра (8). На рис. 5 представлены модельные спектры процесса эмиссии

с акцепторного уровня MHR-центра, полученные традиционным методом вариации длительности 'окна эмиссии' при постоянном отношении  $t_2/t_1$ . Наблюдается трансформация амплитуды линий, связанная с изменением функции заполнения с температурой  $t_p$ , и сдвиг спектра в область высоких температур. При параметрах моделирования по длительности импульса заполнения, равного выбранным для проведения эксперимента, наблюдается полное совпадение как по положению линий, так и по характеру изменения амплитуды линии в спектре DLTS (см. рис. 1, рис. 5, c).

Полученные результаты позволили провести оценку достоверности получаемой информации о параметрах глубокого акцепторного уровня MHR-центра при применении стандартного подхода  $\tau = f(T_m)$ . На рис. 6 представлены результаты таких оценок при определении энергии активации термической эмиссии и сечения захвата электронов акцепторным уровнем дефекта с энергией эмиссии носителей 0,15 эВ от длительности импульса заполнения. Наблюдается относительное улучшение в определении энергии активации термической эмиссии с акцепторного уровня MHR-центра с увеличением длительности импульса заполнения ловушки. Однако получаемые параметры эмиссии все еще значительно отличаются от действительных  $\Delta E_e = 0,15$  эВ. Что касается сечения захвата электронов на акцепторный уровень MHR-центра, то оно совпадает с экспериментальным значением, определенным из данных рис. 1, оставаясь аномальным для акцепторного уровня дефекта.

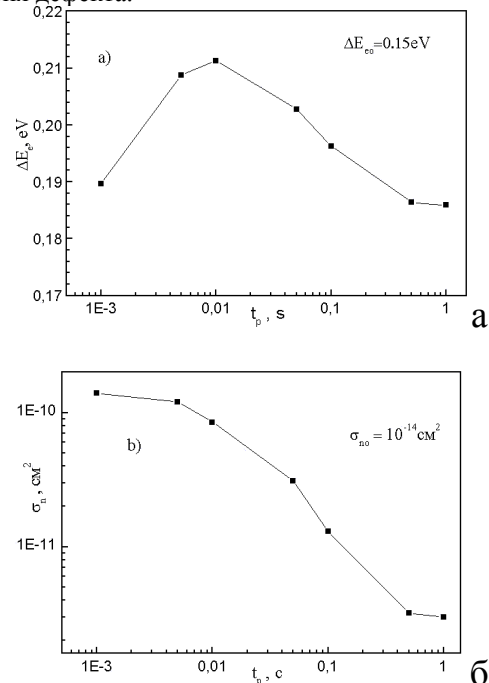


Рис 6. Обработка модельных DLTS-спектров стандартным методом  $\tau = f(T_m)$  [1]

Следует отметить еще одно важное обстоятельство, следующее из анализа модельных спектров (см. рис. 5). Линии DLTS-спектра с максимальной амплитудой для длительности заполняющих импуль-

сов  $t_p = 10^{-2}$  с (см. рис. 5,с) составляет 34% величины от аналогичной линии рис. 5,а. Поэтому, концентрация дефекта, определенная по максимальной высоте линии рис. 5,с, а следовательно, и рис. 1, будет неполной, т.е. ошибочной. Предсказанное поведение амплитуды DLTS-спектра при больших длительностях заполняющих импульсов было полностью подтверждено последующими экспериментами для данной области времен заполнения ловушки.

Таким образом, в рамках модели MHR-центра получено объяснение в поведении амплитуды DLTS-спектра с температурой, что является дополнительным свидетельством в правильности выбранной модели дефекта.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные выше результаты свидетельствуют о том, что при исследовании процессов эмиссии с глубоких уровней метастабильного водородосодержащего дефекта с отрицательной корреляционной энергией методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней, наблюдаются DLTS-спектры, амплитуда линий которых зависит от температуры. Обработка таких спектров стандартным подходом по положению температуры максимума пика приводит к ошибочным значениям в определении энергии активации термической эмиссии носителей с глубокого уровня дефекта  $\Delta E_e$ , сечения захвата  $\sigma_n$  и концентрации дефекта  $N_t$ . Физической причиной данного эффекта является трансформация функции заполнения дефекта в области электронейтральности, отражающая сложную природу MHR-центра, при вариации длительности заполняющих импульсов  $t_p$ , т.е. соотношение скоростей установления равновесного заполнения дефекта и режима проведения эксперимента.

Для корректного определения указанных выше параметров эмиссии, а также положения акцептор-

ного уровня MHR-центра, необходимо комплексное исследование процессов эмиссии и захвата носителей дефектом, а также привлечение данных, полученных методами эффекта Холла и ИК-спектроскопии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке фонда ИНТАС-Беларусь (97-0824) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Ф99-286).

### ЛИТЕРАТУРА

1. D.V.Lang. // *J. Appl. Phys.*, 1974, v. 45, p.3023.
2. J.H.Zhao, T.E.Schlesinger, T.E.Milnes. // *J. Appl. Phys.* 1987, v.62, p.2865.
3. И.В.Антонова, А.В.Васильев, В.И.Панов, С.С.Шаймеев. // ФТП. 1988, т.22, с.998.
4. J.Wu, D.C.Peng, X.C.Yao. // *Phys. Lett.* 1988, A 131, p.33.
5. Е.В.Астрова, А.А.Лебедев. // ФТП. 1990, т.24, с.549.
6. И.В.Антонова, С.С.Шаймеев. // ФТП, т.25, с.847.
7. П.В.Кучинский, П.В.Ломако, Л.Н.Шахлевич. // ФТП. 1994, т.28, с.1928..
8. Ф.П.Коршунов, Ф.П.Маркевич, И.Ф.Медведева, Л.И.Мурин. // Докл. Акад. Наук, Беларусь. 1994, 38, 35.
9. V.P.Markevich, M.Suezava, K.Sumino, L.I.Murin. // *J. Appl. Phys.* 1994, v.76, p.7347.
10. В.А.Комаров, V.P.Markevich, L.I.Murin, T.Sekiguchi. // Proc. of the 26<sup>th</sup> Intern. Conf. of the Phys. Semicond. 4, 2593, 1996.
11. А.В.Васильев, А.В.Смагулова, С.С.Шаймеев. // ФТП. 198, т.17, с.162.
12. В.А.Комаров, V.I.Sopryakov. // *Phys. Stat. Sol.*, 1981, v.66, p.139.
13. D.V.Lang, H.G.Grimmeiss, E.Meijer, M.Jaros. // *Phys. Rev.*, 1980, B 22, p.3917.