

## ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ «НОВЫХ ДОНОРОВ» ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ КРЕМНИЯ С РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ КИСЛОРОДА

Б. А. Андреев, В. Г. Голубев, В. В. Емцев,  
Г. И. Кропотов, Г. А. Оганесян, К. Шмальц

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила 22.09.1992. Принята к печати 28.09.1992)

Рассмотрены процессы образования «новых доноров» в кремнии с различным содержанием кислорода при  $T = 600^\circ\text{C}$ . Показано, что энергетический спектр новых доноров составной, и установлены его компоненты. При исследовании новых доноров выявлено, что термическая стабильность «классических» двойных термодоноров, образующихся при  $T = 450^\circ\text{C}$ , гораздо выше, чем принято считать в современной литературе. Процессы образования новых доноров сильно зависят от исходной концентрации кислорода.

**Введение.** Среди доминирующих электрически активных термодфектов, возникающих в кремнии, выращенном по методу Чохральского (Cz-Si) при  $T = 350\text{—}700^\circ\text{C}$ , практически всегда оказываются различные центры донорного типа. В свою очередь процессы образования термодоноров определяются как параметрами монокристаллов кремния, выращенных по методу Чохральского (примесный состав, тепловой режим роста), так и параметрами самой термообработки (температура, длительность, атмосфера). В силу этих обстоятельств энергетический спектр и стабильность формирующихся термодоноров также чувствительны к указанным факторам.

В настоящее время наиболее подробно изучены свойства дискретных донорных состояний, образующихся в «чистом» Cz-Si при  $T \approx 500^\circ\text{C}$  (см., например, обзорные работы [1, 2]). С повышением температуры термообработки энергетический спектр термодоноров существенно изменяется, и при  $T \geq 600^\circ\text{C}$  возникающие донорные состояния уже характеризуются практически непрерывным энергетическим спектром в очень широком диапазоне — от  $\approx E_c - 0.02$  до  $\approx E_c - 0.15$  эВ [3, 4], чем резко отличаются от «классических» термодоноров, формирующихся при  $T \approx 500^\circ\text{C}$ . Это различие было закреплено в литературе введением обозначения «новые доноры», тем более что они оказались стабильными при  $T \geq 600^\circ\text{C}$ , при которых классические термодоноры нестабильны. Последнее обстоятельство широко используется практически для отжига классических термодоноров при кратковременном нагреве образцов при  $T = 600\text{—}650^\circ\text{C}$  в течение примерно одного часа (так называемый donor killing annealing). Согласно литературным данным, качественное различие свойств рассматриваемых термодоноров заключается в различной природе образующихся донорных состояний. Электрическая активность мелких скоплений атомов кислорода, возникающих при  $T \approx 500^\circ\text{C}$ , обусловлена их сердцевиной, представляющей собой комплекс точечных дефектов (скорее всего двух атомов кислорода и межузельного атома кремния [5]). Напротив, появление донорных состояний в Cz-Si при  $T \geq 600^\circ\text{C}$  отражает

электрическую активность состояний на границе раздела преципитатов  $\text{SiO}_x$  (см., например, [4]); последние по аналогии с системой  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  характеризуются наличием связанного положительного заряда вблизи границы раздела.

Однако проведенное недавно исследование температурных зависимостей концентрации электронов  $n(T)$  для термообработанного  $\text{Cz-Si}$  с использованием гамма-облучения для последовательной компенсации термодоноров акцепторами радиационного происхождения [2, 6, 7] показало, что в действительности энергетический спектр новых доноров составной и соотношение компонентов в спектре очень сильно зависит от концентрации кислорода в исходном материале. При концентрации кислорода  $N_{\text{oxy}} \approx 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  образование крупных преципитатов при комбинированной термообработке вблизи  $T \approx 1000^\circ\text{C}$  подавлено [8]. При большей концентрации кислорода его кластерирование при этих температурах ведет к появлению двух семейств донорных центров, которые по своим параметрам неожиданно оказались весьма близкими к термодонорам, характерным для более низкотемпературной термообработки  $T \approx 500^\circ\text{C}$  [2, 7].

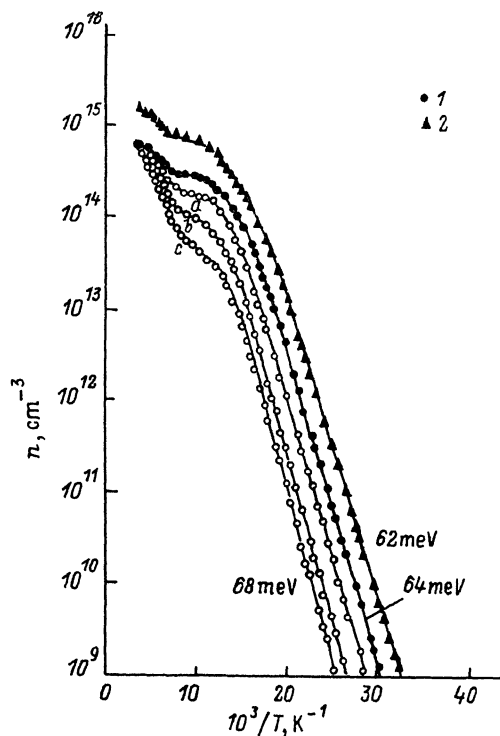
Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе с помощью электрических и оптических измерений, позволяют уверенно идентифицировать вклад этих семейств донорных состояний в энергетический спектр новых доноров, устанавливая тем самым очень важную связь между термодонорами во всем температурном интервале  $350^\circ \approx T \approx 700^\circ\text{C}$ . Некоторые предварительные результаты, относящиеся к одному семейству двойных термодоноров, были приведены нами в [9].

## 1. Экспериментальные результаты

Образцы вырезались из высокоомного кремния  $p$ -типа с остаточной концентрацией примесей III и V групп,  $N_a, N_d \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . По данным ИК спектроскопии, содержание кислорода составляло  $\sim 8 \cdot 10^{17}$  и  $\sim 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  соответственно для образцов серий  $SK$  и  $TE$ . Концентрация углерода не превышала  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Образцы подвергались термообработке в атмосфере сухого азота при  $600^\circ\text{C}$  в течение  $t = 18\text{—}120$  ч. Для сравнительного изучения несколько контрольных образцов серии  $SK$  были термообработаны при  $T = 450^\circ\text{C}$  в течение  $t = 1\text{—}240$  ч. ИК спектры фотопроводимости при низких температурах  $T = 4\text{—}30$  К регистрировались бесконтактным методом [10] в диапазоне  $200\text{—}800 \text{ см}^{-1}$  на фурье-спектрометре IFS-113V «Bruker». В некоторых случаях оптические измерения проводились по методу пропускания. Измерение температурных зависимостей концентрации электронов проводимости  $n(T)$  осуществлялось в диапазоне  $T = 20\text{—}300$  К, и компьютерный анализ полученных кривых  $n(T)$  проводился на основе соответствующих уравнений электронейтральности (см., например, [6, 11]). Для того чтобы расширить возможности такого анализа, мы использовали, как и в [6, 11], последовательную компенсацию донорных состояний акцепторными уровнями радиационного происхождения. С этой целью термообработанные образцы подвергались гамма-облучению  $^{60}\text{Co}$  при комнатной температуре (мощность дозы облучения составляла  $2.6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ). По данным емкостной спектроскопии, в наших условиях доля  $A$ -центров (с акцепторными уровнями  $\approx E_c - 0.18$  эВ) в компенсации составляла около 95%. Каждая доза гамма-облучения позволяет ввести в рассмотрение новое уравнение электронейтральности с одной переменной величиной (концентрация  $A$ -центров), и, таким образом, набор доз облучения приводит к системе уравнений электронейтральности, анализ которой дает возможность выделить вклад различных компонентов в состав новых доноров (для классических доноров такая процедура рассмотрена в [11]).

Изменяя содержание кислорода и режимы термообработки, нам удалось выявить некоторые составляющие энергетического спектра новых доноров.

рис. 1. Температурная зависимость концентрации электронов для образцов кремния серии *TE* после термообработки при  $T = 600^\circ\text{C}$  в течение 50 ч (1) и 120 ч (2).  $N_{\text{оку}} = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Точки — эксперимент, кривые — расчет с учетом относительного распределения двойных термодоноров по энергии ионизации (по данным оптических измерений и результатам анализа уравнений электронейтральности для облученных образцов). В качестве иллюстрации приведены  $n(T)$  для образца 1 после гамма-облучения. Доза  $\Phi \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-2}$ :  $l = 0$ ,  $a = 2.6$ ;  $b = 4.1$ ;  $c = 6.8$ . На рисунке указаны также эффективные энергии ионизации донорных состояний.



Кремний с концентрацией кислорода  $N_{\text{оку}} = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . На рис. 1 приведена температурная зависимость  $n(T)$  для двух образцов серии *TE*, подвергнутых термообработке при  $T = 600^\circ\text{C}$ . На кривых  $n(T)$  отчетливо видны два участка ионизации термодоноров с энергией мелких и глубоких состояний соответственно  $\approx 0.06$  и  $\approx 0.15$  эВ. Никаких других (кроме остаточной примеси фосфора, обнаруживаемой в спектрах фотопроводимости) донорных центров в заметной концентрации не обнаружено. Последовательная компенсация донорных состояний акцепторами радиационного происхождения при гамма-облучении термообработанных образцов свидетельствует о том, что наблюдаемые термодоноры характеризуются распределением мелких состояний по энергии ионизации в интервале 62—68 мэВ. Анализ зависимостей  $n(T)$  указывает на равенство полной концентрации мелких и глубоких донорных состояний. Приведенные факты позволили косвенно идентифицировать эти термодоноры как двойные донорные центры с параметрами, весьма близкими к классическим двойным донорам *TDD*, образующимся при  $T \approx 500^\circ\text{C}$ ; параметры последних см., например, в [1]. Заключение об идентичности делается с помощью спектроскопических методов исследования термодоноров.

На рис. 2, а изображен спектр фотопроводимости образца серии *TE*, подвергнутого термообработке при  $T = 600^\circ\text{C}$  в течение 120 ч. При  $T = 7 \text{ K}$  в области частот от  $\sim 340$  до  $\sim 500 \text{ см}^{-1}$  наблюдается бесструктурная фотопроводимость, обусловленная прямой фотоионизацией примесных атомов фосфора в зону проводимости. Максимум кривой при  $\nu = 365 \text{ см}^{-1}$  хорошо соответствует энергии ионизации этих донорных центров  $E(P) = 45.59 \text{ мэВ}$ . В области частот  $350\text{—}550 \text{ см}^{-1}$  имеется много спектральных линий, выглядящих как линии поглощения на фоне континуума ионизации фосфора (см., например, [12, 13]). Идентификация спектральных линий может быть проведена на основе данных [1, 13]. Анализ показал наличие по крайней мере шести водородоподобных серий электронных переходов из основных состояний в *p*-состояния для новых термодоноров, которые идентичны спектру нейтральных двойных термодоноров ( $TDDI^0 - (TDD6)^0$  по классификации [1]). Это также наглядно представлено на рис. 3, на котором проведено сравнение фрагментов спектров двух образцов, подвергнутых нами термообработке при  $450$  и  $600^\circ\text{C}$ . При увеличении температуры образцов до  $12\text{—}30 \text{ K}$  линии поглощения *TDD*, показанные на рис. 2, 3, превращаются в линии фототермической ионизации [13].

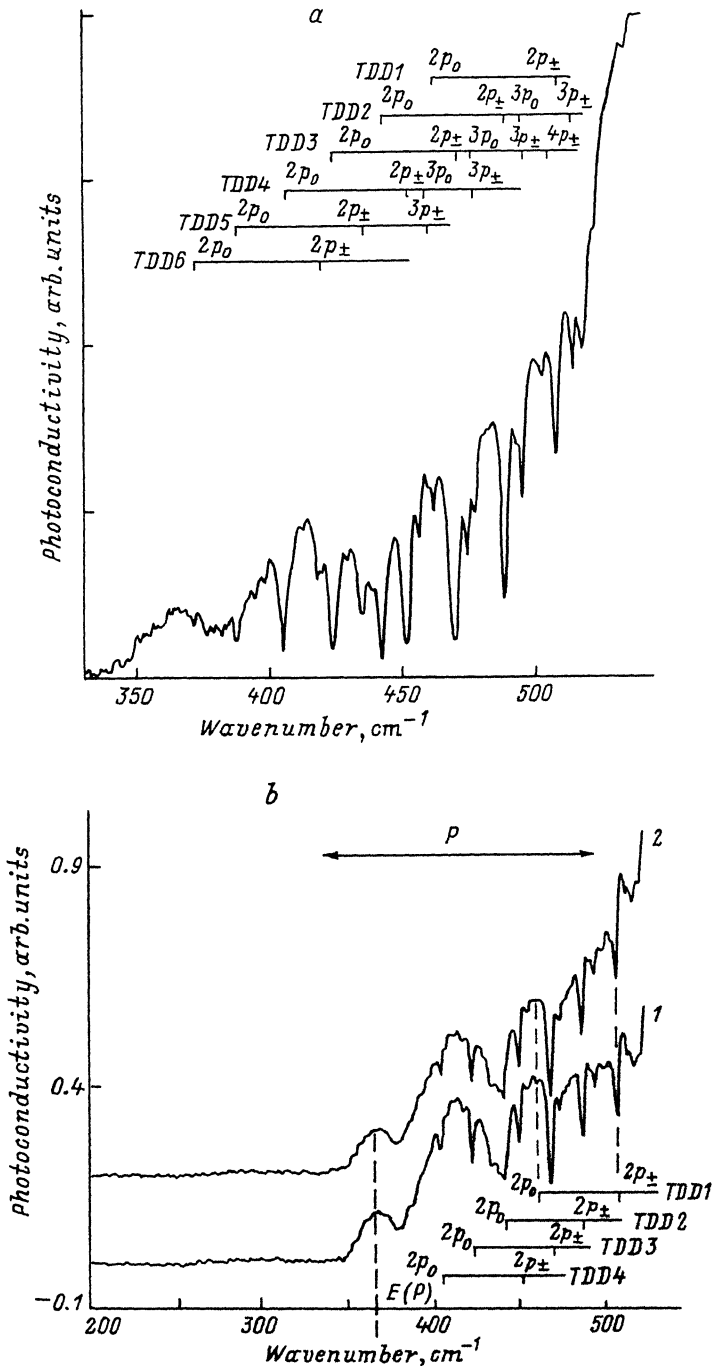


Рис. 2. Спектры фотопроводимости образца кремния серии TE после термообработки при  $T = 600^\circ\text{C}$  в течение 120 ч. а) идентификация термодоноров (TDD)<sup>0</sup>. Спектр снят при  $T = 7\text{ K}$  с разрешением  $1\text{ cm}^{-1}$ , образец охлаждался в условиях межзонной подсветки.  $N_{\text{oxy}} = 6 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ ; б) бистабильность термодоноров TDD. Спектры сняты при  $T = 6.4\text{ K}$  с разрешением  $1\text{ cm}^{-1}$  и нормированы на интенсивность линии  $2p_{\pm}$  ( $469\text{ cm}^{-1}$ ) для (TDD3)<sup>0</sup>; образец охлаждался при межзонной подсветке (1) и в темноте (2). Масштаб по оси ординат указан для спектра 1, спектр 2 сдвинут для наглядности. На данном рисунке, а также на рис. 7, 8 горизонтальными стрелками отмечены области фотоионизации указанных примесей.

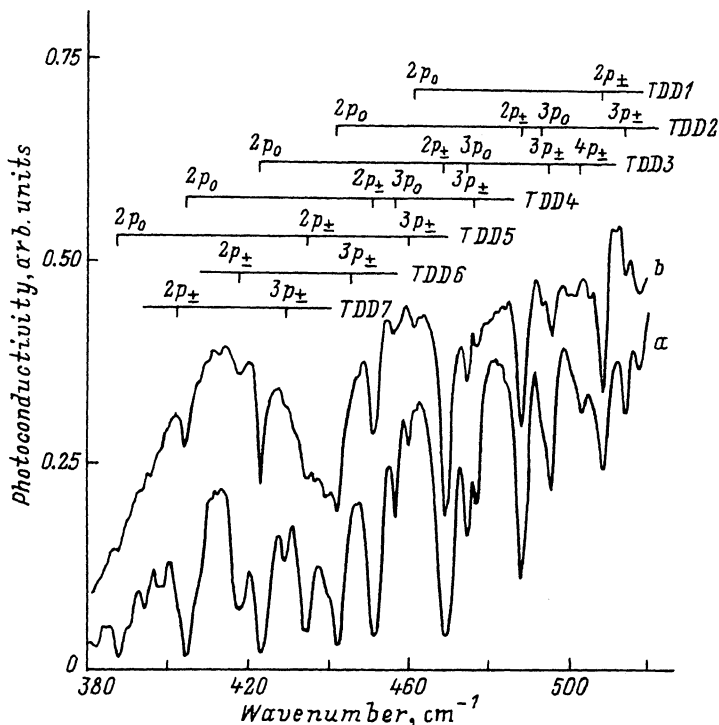


Рис. 3. Фрагменты спектров фотопроводимости образца кремния серии SK после термообработки при  $T = 450^\circ\text{C}$  в течение 16 ч (a) и образца серии TE после термообработки при  $T = 600^\circ\text{C}$  в течение 120 ч (b).  $N_{\text{oxy}} = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (a) и  $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (b). Спектры сняты при  $T = 7.5$  (a) и  $6.5$  К (b) с разрешением  $1 \text{ см}^{-1}$ . Масштаб по оси ординат указан для спектра a, спектр b сдвинут для наглядности.

На рис. 4 изображен спектр поглощения образца серии TE после термообработки при  $600^\circ\text{C}$  в течение 120 ч. В спектре, кроме хорошо известных линий поглощения, обусловленных локальными колебательными модами  $^{16}\text{O}_1$  и  $^{18}\text{O}_1$ , имеются две серии линий электронных переходов из основного состояния в  $p$ -состояния для термодоноров, идентифицируемых как однократно положительно заряженные TDD2 и TDD3, согласно классификации [1] (см. также [14]). Другие TDD, регистрируемые в спектрах фотопроводимости (рис. 2, 3), не удалось наблюдать методом пропускания из-за недостаточной чувствительности измерительной схемы. Это обстоятельство указывает на то, что донорные центры TDD2 и TDD3 являются доминирующими в распределении термодоноров по энергии ионизации (см. также далее). Полная концентрация TDD составляет  $\approx 2 \cdot 10^{14}$  и  $\approx 7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  после термообработки при  $600^\circ\text{C}$  в течение 50 и 120 ч соответственно (рис. 1).

После того как идентичность двойных термодоноров, образующихся при  $T \approx 500$  и  $T = 600^\circ\text{C}$ , была установлена, мы проверили, являются ли центры TDD1 и TDD2, возникающие при  $600^\circ\text{C}$ , по-прежнему бистабильными. Испытание проводилось по той же методике, как это делалось для указанных центров после термообработки Cz-Si при  $450^\circ\text{C}$  (см., например, [1, 15]). Спектр фотопроводимости каждого образца серии TE записывался дважды — после охлаждения образца от комнатной температуры до  $T = 4.2$  К в темноте и после такого же охлаждения в условиях межзонной подсветки от лампы накаливания (рис. 2, b). После термообработки при  $600^\circ\text{C}$  интенсивность линий фотовозбуждения

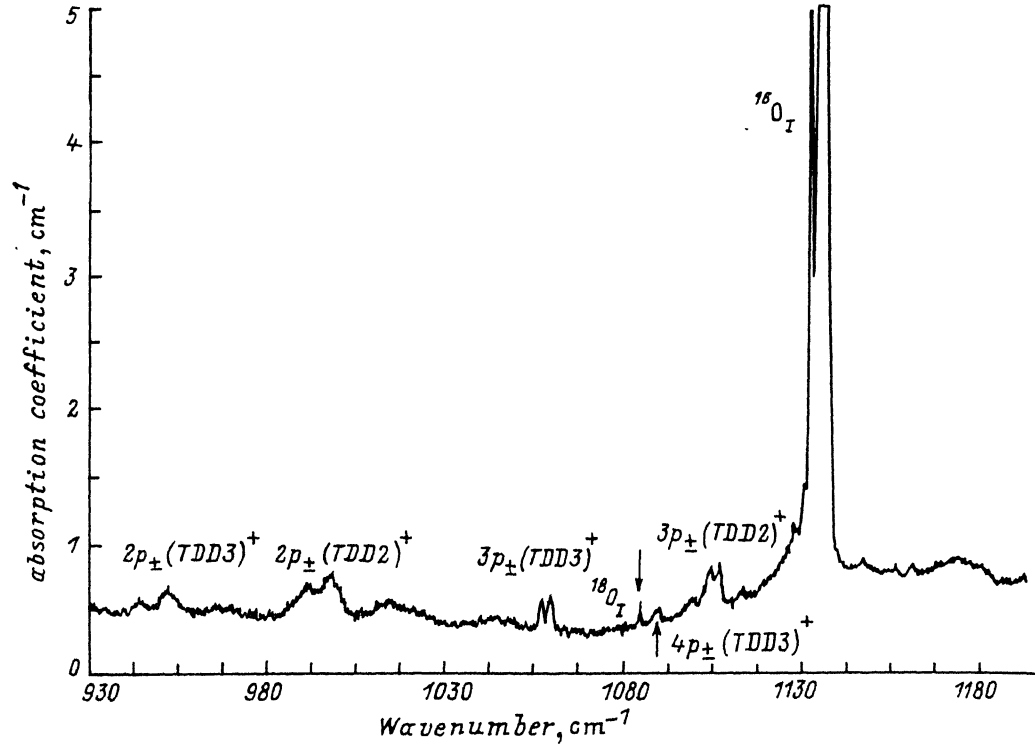


Рис. 4. Спектр поглощения образца кремния серии *TE* после термообработки при  $T = 600^\circ\text{C}$  в течение 120 ч.  $N_{\text{oxy}} = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Спектр снят при  $T = 6.0 \text{ К}$  с разрешением  $0.35 \text{ см}^{-3}$ ; приемник излучения —  $\text{HgCdTe}$ . Образец облучен гамма-лучами для полной компенсации мелких донорных состояний:  $(TDD)^0 \rightarrow (TDD)^+$ .

*TDD3*—*TDD6* не зависит от условий охлаждения образцов, как это имеет место и для классических *TDD*. Интенсивность линий фотовозбуждения *TDD1* увеличивалась после охлаждения образцов с подсветкой, и, следовательно, эти центры сохранили бистабильность атомной конфигурации. В то же время интенсивность линий фотовозбуждения *TDD2* не зависит от условий охлаждения образцов при любой длительности термообработки при  $600^\circ\text{C}$  в интервале 50—120 ч. Таким образом, можно заключить, что центры *TDD2* утратили способность переходить из одной атомной конфигурации в другую. Мы полагаем, что это конфигурационное замораживание связано с наличием значительных внутренних упругих напряжений в *Cz-Si* при появлении мелких преципитатов (невидимых в электронный микроскоп [8]), скорость образования которых сильно возрастает при повышении температуры термообработки с 450 до  $600^\circ\text{C}$ .

Другое отличие термообработки *Cz-Si* с  $N_{\text{oxy}} = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при более высокой температуре состоит в сильном изменении кинетики образования *TDD*. Во-первых, имеется скрытый период формирования термодоноров при  $600^\circ\text{C}$  около 25 ч; при  $450^\circ\text{C}$  такой период практически отсутствует. Во-вторых, скорость формирования *TDD* (после скрытого периода) составляет примерно  $6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$ , что на порядок величины меньше, чем скорость их образования при  $450^\circ\text{C}$ . В-третьих, меняется характер распределения *TDD* по энергии ионизации. Если при температурах около  $450^\circ\text{C}$  «центр тяжести» в распределении *TDD* заметно сдвигается в сторону *TDD* с большими номерами при увеличении длительности термообработки (от *TDD2*—*TDD3* до *TDD4*—*TDD6* при термообработке в течение

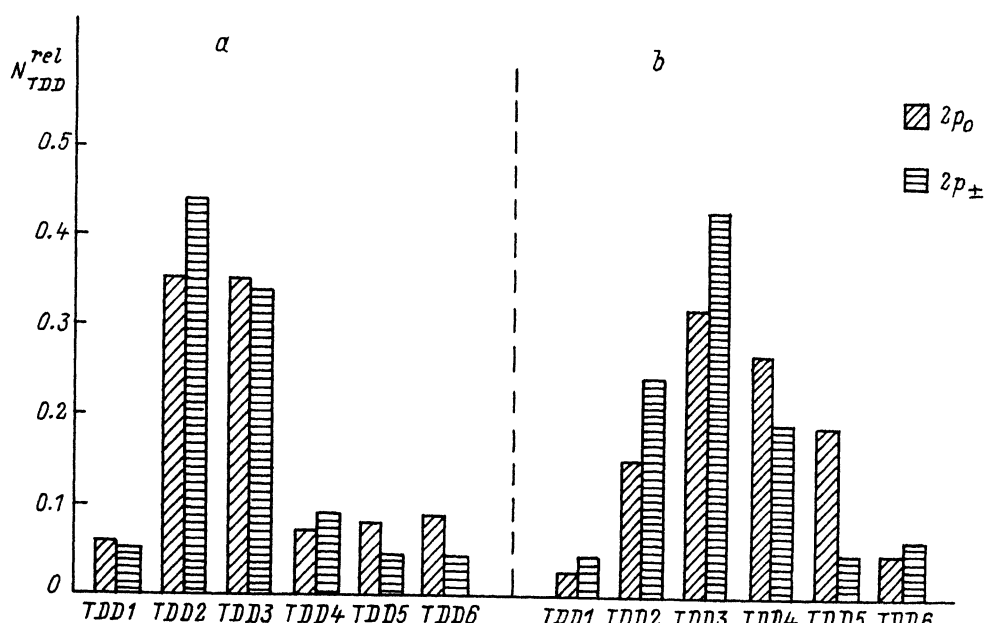
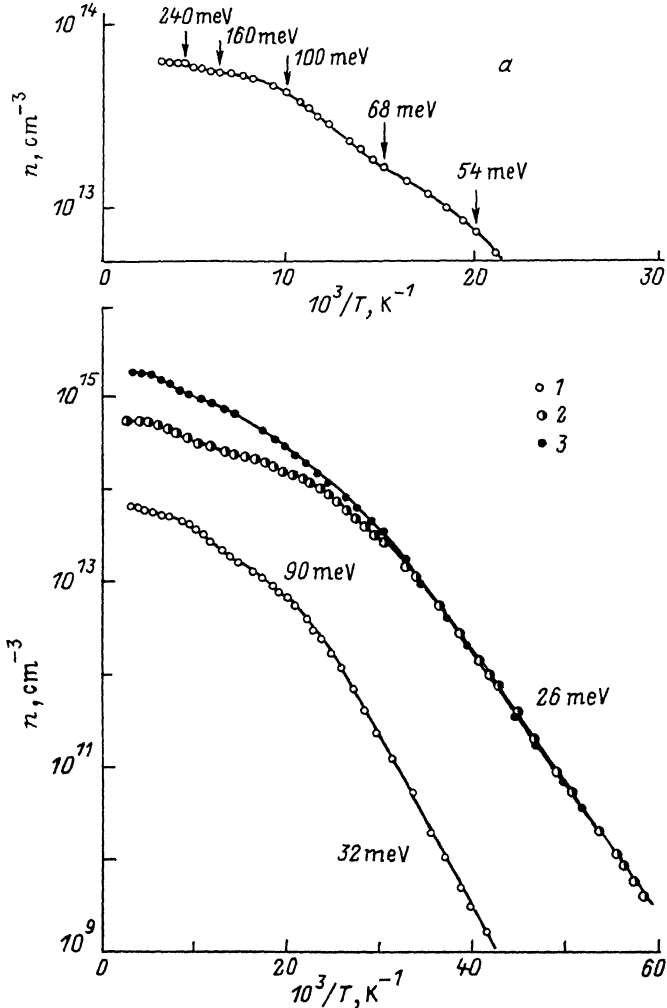


Рис. 5. Распределение двойных термодоноров  $TDD$  по энергии ионизации для образцов кремния серии  $TE$  после термообработки при  $T = 600^\circ\text{C}$  в течение 50 (а) и 120 ч (б). Интенсивности линий поглощения для переходов  $1s \rightarrow 2p_0$  и  $1s \rightarrow 2p_{\pm}$  определены из спектров, записанных при  $T = 6.0\text{ K}$  после охлаждения образцов в условиях межзонной подсветки. Интенсивности линий одного типа нормированы на полную интенсивность таких линий всех центров  $TDD$ . Различия в относительных концентрациях термодоноров, определенных по поглощению линий  $2p_0$  и  $2p_{\pm}$ , несущественно для качественной оценки распределения  $TDD$  по энергии ионизации.  $N_{\text{oxy}} = 6 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ .

нескольких часов и нескольких десятков часов соответственно; см., например, [1, 16]), то при  $T = 600^\circ\text{C}$  распределение  $TDD$  мало изменяется при увеличении длительности термообработки — в нем доминируют термодоноры с небольшими номерами  $TDD2$ — $TDD3$  (рис. 5). Последнее обстоятельство подтверждается также результатами электрических измерений: как видно из рис. 1, в процессе термообработки при  $600^\circ\text{C}$  эффективная энергия ионизации термодоноров, определяемая самыми мелкими донорными состояниями, меняется очень слабо, в то же самое время их полная концентрация возрастает в несколько раз.

Кремний с концентрацией кислорода  $N_{\text{oxy}} = 8 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ . Положение качественно изменяется при термообработке образцов серии  $SK$ . После скрытого периода формирования термодоноров (существенно более короткого, чем для образцов серии  $TE$ , см. далее) в энергетическом спектре новых доноров уже наблюдается несколько донорных состояний (рис. 6): донорные состояния с энергией ионизации  $\approx 0.03$  и  $\approx 0.09$  эВ. Компьютерный анализ, кроме того, показывает наличие в сравнимой концентрации центров с энергией ионизации, близкой к  $TDD$  ( $\approx 0.07$  и  $\approx 0.15$  эВ). В малой концентрации ( $\ll 10^{13}\text{ см}^{-3}$ ) мы обнаружили также глубокие состояния  $\approx E_c - 0.2$  эВ. Последовательная компенсация мелких донорных состояний  $\approx E_c - 0.03$  эВ акцепторами радиационного происхождения свидетельствует о том, что эти термодоноры характеризуются распределением по энергии ионизации в интервале 32—38 мэВ. По мере увеличения длительности термообработки указанный интервал расширяется в сторону более мелких донорных состояний (рис. 6). Анализ кривых  $n(T)$  позволяет полагать, что донорные уровни  $E_c - (0.03 \div 0.04)$  и  $\approx E_c - 0.09$  эВ принадлежат двойным донорным цен-



грам, так как их концентрации оказываются близкими (при расчетах определялся, кроме того, интервал возможных значений фактора вырождения мелких донорных состояний:  $1/4 \approx \beta_{SD} \approx 1/2$ ). В таком случае их можно сопоставить с двойными донорными центрами, исследованными ранее в [17]. Авторы последней работы показали, что при длительной термообработке Cz-Si при  $T \approx 500^\circ\text{C}$  ( $t \geq 100$  ч) концентрация термодоноров TDD начинает уменьшаться (после достижения максимума при  $t \approx 100$  ч), и одновременно появляются другие термодоноры, которые были предположительно идентифицированы как новые двойные донорные центры с энергией ионизации  $\approx 0.04$  и  $\approx 0.09$  эВ (мы их будем в дальнейшем обозначать как NTDD). Максимальная концентрация рассматриваемых термодоноров составляет около  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ , и они оказались стабильными при  $T \approx 650^\circ\text{C}$  [17]. В наших контрольных экспериментах на образцах серии SK, термообработанных при  $450^\circ\text{C}$  в течение 60–240 ч, мы также наблюдали, как и в [17], появление таких термодоноров при  $t \geq 60$  ч. Однако анализ температурных зависимостей  $n(T)$  показал, что кинетика их формирования при повышении температуры термообработки сильно изменяется и при  $T = 600^\circ\text{C}$  на начальных этапах (до  $t \approx 50$  ч) концентрация донорных состояний NTDD в 2–3 раза выше,



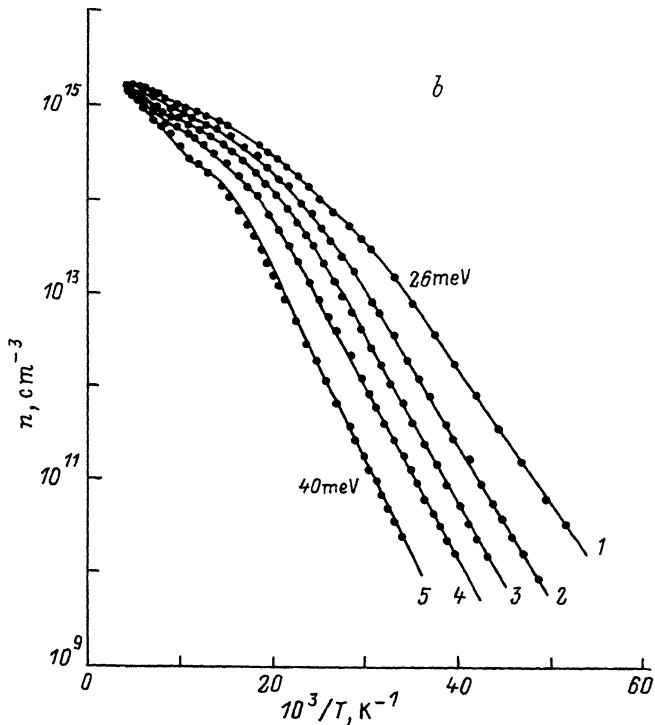


Рис. 6. Температурная зависимость концентрации электронов для образцов кремния серии SK после различной термообработки при  $T = 600^\circ\text{C}$  (а), а также после термообработки при  $T = 600^\circ\text{C}$  в течение 100 ч и последовательной компенсации мелких донорных состояний в процессе гамма-облучения (б). а)  $N_{\text{oxy}} = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Время термообработки, ч: 1—24, 2—50, 3—100. Точки — эксперимент, кривые — расчет с учетом центров NTDD и TDD. Отдельно показан фрагмент кривой 1 на растянутой шкале; стрелками указано положение уровня Ферми; б) точки — эксперимент, кривые — расчет с учетом донорных центров NTDD и TDD, а также компенсирующих А-центров. Доза гамма-облучения  $\Phi \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-2}$ : 1—0, 2—3, 3—7, 4—13, 5—20. На рисунке указаны также эффективные энергии ионизации донорных состояний.

чем концентрация центров TDD. При дальнейшем увеличении длительности термообработки до  $t \approx 100\text{—}120$  ч образование центров NTDD существенно замедляется (или даже прекращается) и рост концентрации термодоноров идет в основном за счет образования центров TDD. Это хорошо видно из рис. 6: степень компенсации самых мелких донорных состояний практически одинакова (что возможно при практически одинаковой концентрации NTDD) для  $t = 50$  и 100 ч, в то время как концентрация электронов проводимости заметно возрастает за счет более глубоких донорных центров, прежде всего TDD.

Перейдем теперь к обсуждению оптических данных для термообработанных образцов серии SK. На рис. 7 изображены спектры фотопроводимости одного из образцов серии SK в исходном состоянии (с дырочной проводимостью) и после термообработки при  $600^\circ\text{C}$ . До термообработки в спектре при  $T = 16.5 \text{ K}$  наблюдаются линии фототермической ионизации бора — группа линий переходов серии  $P_{3/2}$ , среди которых наиболее интенсивная линия 4 ( $319.3 \text{ см}^{-1}$ ). В области частот  $600\text{—}700 \text{ см}^{-1}$  регистрируются линии переходов в состояния, связанные со спин-орбитально отщепленной валентной зоной  $P_{1/2}\text{—}2p'$  ( $668.89 \text{ см}^{-1}$ ) и  $3p'$  ( $693.03 \text{ см}^{-1}$ ). Континуум фотоионизации бора находится в диапазоне энергий от  $\approx 340$  до  $500 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $368 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует энергии ионизации бора  $E(B) = 45.71 \text{ эВ}$ . После термообработки, начиная с  $t = 24$  ч,

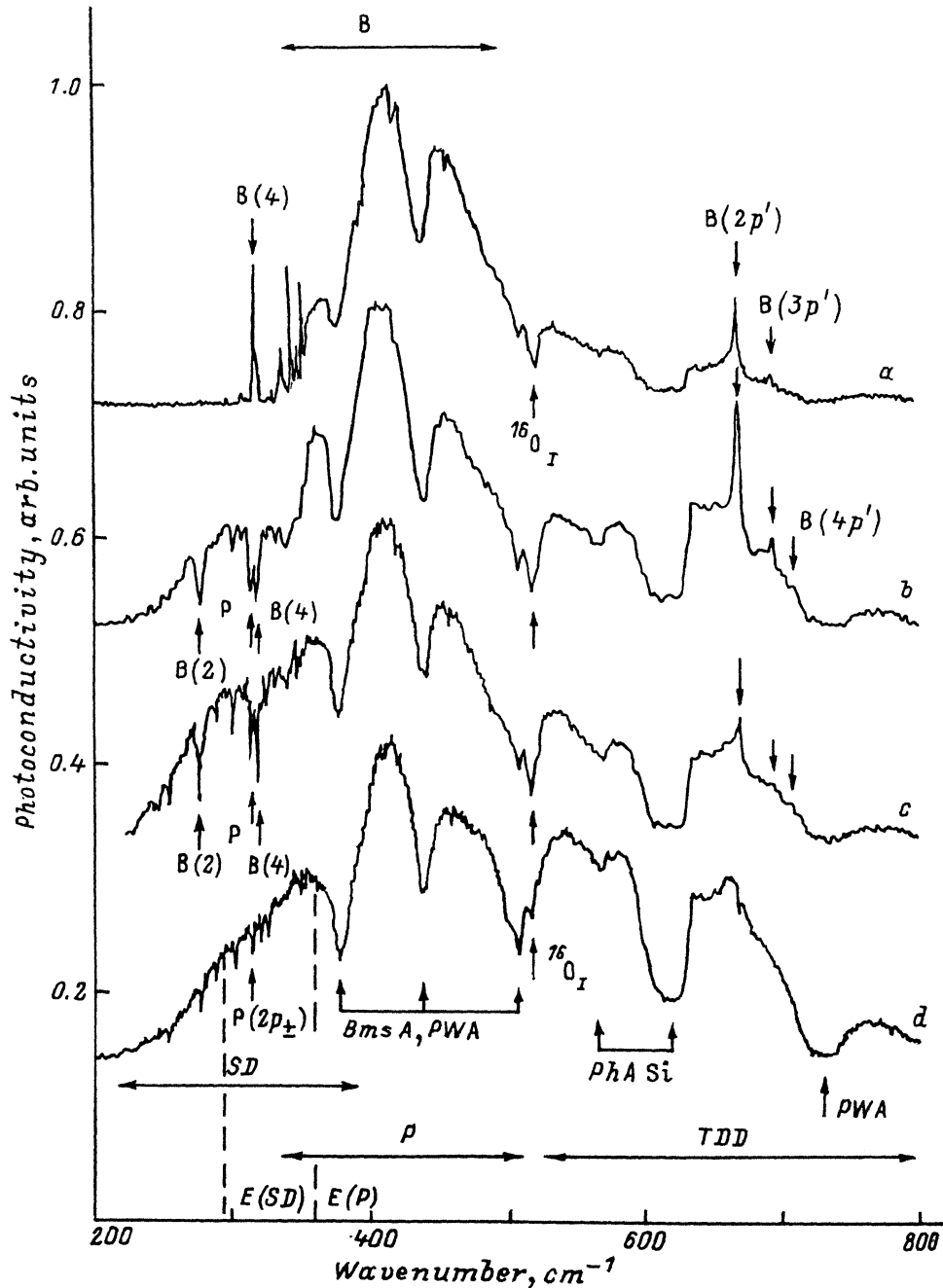


Рис. 7. Спектры фотопроводимости образцов кремния серии SK в исходном состоянии (a) и после термообработки при  $T = 600^\circ\text{C}$  в течение 24 (b), 50 (c), 100 ч (d).  $N_{\text{оск}} = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Спектры сняты при  $T = 16.5$  (a), 6.4 (b), 6.3 К (c, d). Спектры b–d записаны при межзонной подсветке. Масштаб по оси ординат указан для спектра d, спектры a–c сдвинуты для наглядности. Спектры нормированы на максимум сигнала в континууме фотоионизации фосфора ( $\approx 400 \text{ см}^{-1}$ ). BmsA – поглощение делителя луча, PWA – поглощение полиэтиленовых окон, PhAsi – фоновое поглощение кремния.

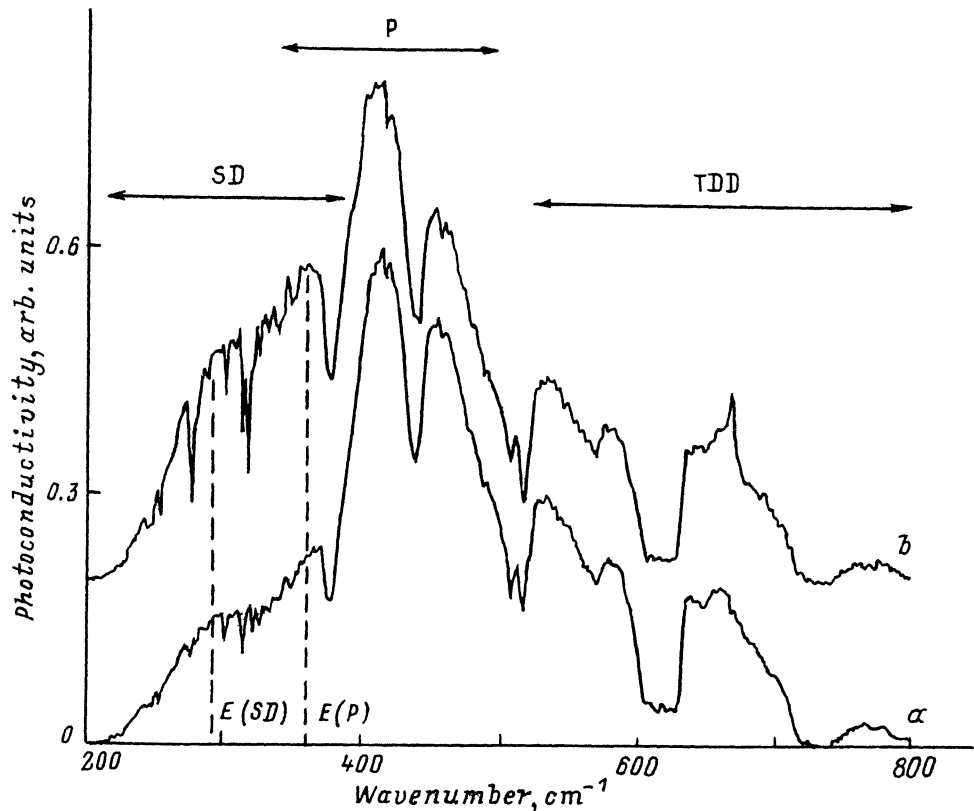


Рис. 8. Спектр фотопроводимости образца кремния серии SK после термообработки при  $T = 600^\circ\text{C}$  в течение 50 ч.  $N_{\text{ожу}} = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Спектры сняты при  $T = 6.3 \text{ K}$  с разрешением  $1 \text{ см}^{-1}$  без межзонной подсветки (a) и в условиях межзонной подсветки (b). Спектры нормированы на максимум сигнала в континууме фотоионизации фосфора ( $\approx 400 \text{ см}^{-1}$ ). Масштаб по оси ординат указан для спектра a, спектр b сдвинут для наглядности. Идентификацию линий см. на рис. 7.

образцы становятся *n*-типа проводимости, и в оптических экспериментах наблюдается линейчатый спектр фотовозбуждения примеси фосфора с наиболее интенсивной линией  $2p_{\pm}$  ( $316.02 \text{ см}^{-1}$ ). Континуум фотоионизации фосфора находится в диапазоне энергий от  $\approx 340$  до  $\approx 500 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $\approx 365 \text{ см}^{-1}$ , как это отмечалось выше и для образцов серии TE. Линии фотовозбуждения бора наблюдаются лишь при межзонной подсветке. Заметим, что в термообработанных образцах линии фотовозбуждения фосфора наблюдаются при  $T \approx 8 \text{ K}$ , когда фототермическая ионизация примесей в Si не эффективна (ср. с рис. 2, a). Это свидетельствует о наличии более мелких доноров в термообработанных образцах, на фоне континуума фотоионизации которых и регистрируются линии поглощения фосфора [12]. При увеличении температуры образца до 12–20 K линии поглощения фосфора превращаются в линии фототермической ионизации [13]. В диапазоне энергий  $\approx 520\text{--}800 \text{ см}^{-1}$  регистрируется бесструктурная фотопроводимость, и спектр выглядит как континуум фотоионизации термодоноров TDD в нейтральном зарядовом состоянии. Ни при изменении температуры образца, ни при использовании межзонной подсветки не удалось наблюдать дискретные линии фотовозбуждения  $TDD^0$ , как это имело место для образцов серии TE (рис. 2, 3). На начальных этапах термообработки ( $t = 24\text{--}50$  ч) интенсивность континуума фотоионизации  $TDD^0$  меньше, чем интенсивность

континуума фотоионизации фосфора и мелких донорных состояний, и сравнивается с последними при увеличении длительности термообработки до 100 ч (рис. 7,  $b-d$ ), что свидетельствует о росте концентрации этих двойных термодоноров. Последнее согласуется с данными электрических измерений. В диапазоне энергии от  $\approx 210$  до  $400 \text{ см}^{-1}$  также наблюдается бесструктурная фотопроводимость с максимумом кривой фотоионизации при  $\approx 295 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует  $E(SD) = 36.6 \text{ эВ}$ , и спектр в этом диапазоне выглядит как континуум фотоионизации мелких однократных термодоноров, наблюдавшийся в Cz-Si после короткой термообработки (несколько часов) при  $450^\circ\text{C}$  [13]. По данным последней работы, это семейство термодоноров насчитывает семь типов центров  $STDA-STDG$ . Термодоноры  $STD$  могут быть образованы и при более высокой температуре, вплоть до  $700^\circ\text{C}$  [18-20], однако имеют основания не отождествлять мелкие донорные состояния  $E_c - (0.03 \div 0.04) \text{ эВ}$  в спектре новых доноров (рис. 6, 7) с центрами  $STD$  (см. далее). Под действием межзонной подсветки, нейтрализующей заряженные центры, интенсивность континуума мелких донорных состояний  $E_c - (0.03 \div 0.04) \text{ эВ}$  возрастает, тогда как в области  $500-800 \text{ см}^{-1}$  фотопроводимость практически не изменяется (рис. 8). Этот факт указывает на компенсацию донорных состояний, энергия ионизации которых в 1.5-2 раза меньше, чем у термодоноров  $TDD^0$ .

Относительно кинетики образования рассматриваемых донорных состояний можно сделать следующие заключения. Во-первых, после короткой термообработки ( $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $t = 18 \text{ ч}$ ), когда образцы сохраняют еще дырочную проводимость, континуум фотоионизации в диапазоне частот от  $\approx 210$  до  $\approx 400 \text{ см}^{-1}$  не наблюдается. Во-вторых, при увеличении длительности термообработки с 24 до 50 ч величина фотопроводимости в данном диапазоне возрастает, а затем немного уменьшается, что хорошо согласуется с результатами электрических измерений (см. выше).

Наконец, отметим общие моменты, которые выявились при сравнительном анализе спектров фотопроводимости термообработанных образцов серий  $TE$  и  $SK$ . Во-первых, термообработка образцов обеих серий при  $600^\circ\text{C}$  приводит к заметному уменьшению интенсивности линии поглощения на  $\approx 517 \text{ см}^{-1}$ , обусловленного локальной колебательной модой  $\nu_1$  межузельных атомов кислорода  $^{16}\text{O}_i$  (см. рис. 7). Во-вторых, метод фотоэлектрической спектроскопии позволил наблюдать сильное уменьшение интенсивности линий фотовозбуждения примеси бора (до почти полного исчезновения) при длительной термообработке ( $t \geq 50 \text{ ч}$ ). Напомним, что при такой длительности термообработки образцы обладают электронным типом проводимости, и линии фотовозбуждения компенсирующей примеси бора могут регистрироваться только в условиях межзонной подсветки. Примечательно, что при длительной термообработке ( $t > 50 \text{ ч}$ ) заметно уменьшается также интенсивность линий фотовозбуждения примеси фосфора.

## 2. Обсуждение экспериментальных результатов

Из приведенных данных следует, что при  $N_{\text{oxy}} = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  на температурной границе формирования новых доноров ( $T = 600^\circ\text{C}$ ) проявляется только один тип термодоноров, надежно идентифицированных в настоящей работе как двойные донорные центры  $TDD$ . Такие центры интенсивно возникают в Cz-Si при температурах около  $450^\circ\text{C}$  и, как считается в современной литературе, область их термической устойчивости ограничена  $T \approx 550^\circ\text{C}$  (см., например, [1]). Однако наши данные заставляют пересмотреть интерпретацию процесса исчезновения термодоноров  $TDD$  в результате очень длительной термообработки Cz-Si при  $T = 450^\circ\text{C}$  ( $t \gg 100 \text{ ч}$ ) [17] или при повышении температуры до  $T \approx 600^\circ\text{C}$  как процесс их полного разрушения. В таком случае речь должна идти о структурном

преобразованиями электрически активной «сердцевины» термодоноров, представляющих собой небольшие скопления атомов кислорода.

Даже при небольшом увеличении концентрации кислорода до  $N_{\text{oxy}} = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  процессы формирования новых доноров становятся более сложными: наряду с центрами  $TDD$  формируются термодоноры другого типа  $NTDD$ , причем начальная скорость их образования оказалась выше, чем для  $TDD$ . Это обстоятельство приводит к сокращению скрытого периода формирования новых доноров в таких материалах. У нас нет оснований отождествлять мелкие донорные состояния  $E_c - (0.3 \div 0.4)$  эВ с однократными термодонорами  $STD$ , структура которых представлена примесными комплексами типа  $[NO]$   $[18-20]$ . Как уже отмечалось, мы не наблюдали образования мелких донорных центров типа  $STD$  в наших контрольных образцах, термообработанных при  $T = 450^\circ \text{C}$  в интервале  $t = 1-240$  ч. Поскольку термообработка при  $T = 450$  и  $600^\circ \text{C}$  проводилась в атмосфере азота, мы провели контрольные эксперименты с целью усилить в атмосфере влияние такой атмосферы на процесс формирования центров  $STD$ . Для этого образцы серии  $SK$  были подвергнуты комбинированной термообработке в атмосфере азота — предварительной в диапазоне  $T = 700-1000^\circ \text{C}$  в течение 30 мин (без специальной закалки) и основной при  $T = 450^\circ \text{C}$  в течение 1 ч. Ни в одном случае не было зарегистрировано появление термодоноров  $STD$ , несмотря на очень высокую чувствительность метода фототермоионизационной спектроскопии ( $\approx 10^9$  мелких примесных состояний в  $\text{см}^{-3}$   $[21]$ ). Исходя из этого факта и принимая во внимание, что все образцы в настоящей работе были изготовлены из одного слитка  $Cz-Si$ , мы не считаем примесь азота ответственной за формирование мелких донорных состояний  $E_c - (0.03 \div 0.04)$  эВ, которые проявляются в температурных зависимостях  $n(T)$  для образцов серии  $SK$  после длительной термообработки при  $T = 450^\circ \text{C}$  ( $t > 60$  ч) и после термообработки при  $T = 600^\circ \text{C}$  ( $t > 24$  ч).

Отметим то обстоятельство, что после термообработки при  $T = 600^\circ \text{C}$  в образцах серии  $SK$  не удалось наблюдать дискретных линий фотовозбуждения ни двойных термодоноров  $TDD^0$  (в отличие от образцов серии  $TE$ ), ни мелких донорных состояний  $E_c - (0.03 \div 0.04)$  эВ. Концентрационный механизм, связанный с существенным перекрытием волновых функций мелких донорных состояний и приводящий к уширению спектральных линий, эффективен в кремнии лишь при концентрациях, больших  $10^{16} \text{ см}^{-3}$   $[21]$ . Представляется более вероятным, что линии фотовозбуждения мелких донорных состояний в нашем случае сильно неоднородно уширены под действием случайных деформаций. На эту мысль наводит тот факт, что в образцах серии  $SK$  ширина спектральных линий бора и фосфора, зарегистрированных по поглощению (рис. 7,  $\sigma-d$ ), составляет соответственно  $1.5 \div 2.4$  и  $1.2 \div 1.7 \text{ см}^{-1}$ , что заметно превышает ширину линий в спектрах пропускания исходных образцов  $\approx 1.3$  и  $\approx 0.5 \text{ см}^{-1}$  для примесей бора и фосфора соответственно. Оценим максимальную величину упругого напряжения, которое могло бы вызвать наблюдаемое уширение линий фосфора. Согласно  $[22]$ , уширение на  $\approx 1 \text{ см}^{-1}$  линии перехода  $1s(A_1) \rightarrow 2p_z$ , имеющей ширину  $\approx 0.5 \text{ см}^{-1}$ , достигается при приложении давления  $\approx 10^7 \text{ дин/см}^2$ . Теперь грубо оценим минимальную величину упругого напряжения, действующего на термодоноры  $TDD$ . Среднее расстояние между спектральными линиями фотовозбуждения нейтральных  $TDD1-TDD6$  составляет примерно  $4 \text{ см}^{-1}$   $[1]$ . При средней ширине линий около  $2 \text{ см}^{-1}$  для сдвига и перекрытия линий в спектре фотовозбуждения ( $TDD$ ) $^0$  достаточно сдвига на  $\approx 1 \text{ см}^{-1}$ , который достигается при приложении давления  $\approx (2-4) \cdot 10^8 \text{ дин/см}^2$   $[23]$ . Разница в давлении более чем на порядок величины для примерно одинакового уширения линий в спектре фосфора и термодоноров ( $TDD$ ) $^0$ , естественно, объясняется более низкой симметрией последних ( $C_{2v}$ ) по сравнению с замещающей примесью фосфора ( $T_d$ ). Таким образом, эти оценки свидетельствуют о том, что упругая деформация

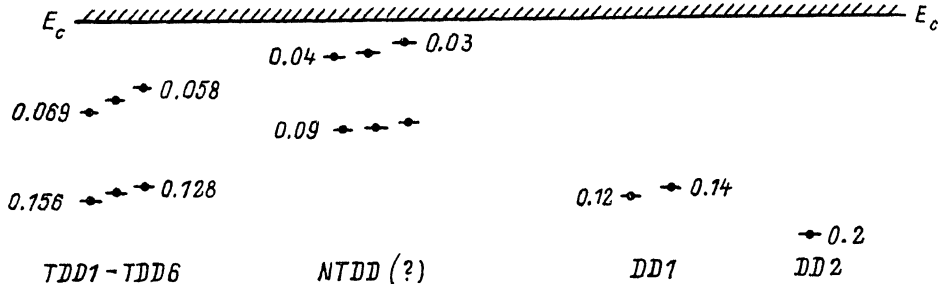


Рис. 9. Энергетический спектр новых доноров в термообработанном кремнии. Положение донорных уровней указано в эВ относительно зоны проводимости.

в термообработанных образцах серии SK распределена неравномерно, а именно термодоноры TDD и NTDD расположены в местах с существенно более высоким упругим напряжением, чем в среднем по объему кристалла (в отличие от примеси фосфора). Причиной такого неоднородного распределения новых доноров следует считать скорее всего исходную неоднородность распределения примеси кислорода на микроскопической шкале, которая усиливается в процессе термообработки при  $T = 600^\circ\text{C}$ . Действительно, длина диффузионного смещения атомов кислорода при указанной термообработке в течение  $t \approx 4$  ч близка к среднему расстоянию между примесными атомами даже при содержании кислорода в кремнии  $N_{\text{oxy}} \approx 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Наконец, коротко обсудим еще одно обстоятельство. Как известно, преципитация кислорода при термообработке Cz-Si приводит к уменьшению интенсивности оптического поглощения в полосах, связанных с колебательными модами изолированных межузельных атомов кислорода. Это отмечалось и в настоящей работе. Процесс преципитации сопровождается появлением собственных межузельных атомов  $\text{Si}_i$ , эмиттируемых из растущих преципитатов [24]. Такие собственные дефекты способны взаимодействовать с замещающими примесными атомами III группы по реакции Уоткинса, вызывая появление межузельных примесных атомов. Действительно, из радиационных экспериментов известно, что для примеси бора в кремнии возможна реакция  $\text{Si}_i + \text{B}_s \rightarrow [\text{Si}_i\text{B}_i]$  с уходом межузельных примесных атомов при  $T \geq 300 \text{ K}$  на какие-либо стоки в кристалле [25]. В результате рассматриваемой реакции концентрация примесных атомов в узлах кристаллической решетки уменьшается.

В работе [26] было показано, что сильное уменьшение концентрации замещающего бора происходит в Cz-Si ( $N_{\text{B}}^{\text{из}} = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_{\text{oxy}}^{\text{из}} = 7.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) в процессе длительной термообработки при  $T = 450^\circ\text{C}$  ( $t > 100$  ч). Сильное уменьшение концентрации замещающего бора было зарегистрировано и в настоящей работе с некоторыми отличиями: термообработка проводилась при  $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $t \approx 100$  ч, и концентрация бора была существенно меньше ( $\approx 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ). Таким образом, следует полагать, что образование  $\text{Si}_i$  сопровождается процессом преципитации кислорода во всем диапазоне  $T = 450\text{--}600^\circ\text{C}$ , и примесные атомы бора даже при малой их концентрации являются эффективными ловушками для  $\text{Si}_i$ . Что касается примесных атомов фосфора (в виде остаточной примеси в Cz-Si), то уменьшение интенсивности фотовозбуждения фосфора при преципитации кислорода указывает на его взаимодействие с точечными дефектами в процессе термообработки. Однако наиболее изученные в радиационных экспериментах E-центры (комплекс вакансия—замещающий атом фосфора) термически неустойчивы уже при  $T \geq 150^\circ\text{C}$  [27]. Другие «радиационные» дефекты, включающие в себя примесь фосфора и устойчивые до  $T \approx 420^\circ\text{C}$  [28], также не могут привлекаться к рассмотрению, учитывая температурный интервал

формирования новых доноров. Скорее всего здесь мы имеем дело со сложными комплексами дефектов, в образовании которых участвуют примесные атомы фосфора, собственные межузельные атомы и примесные атомы углерода.

**Заключение.** 1. Показано, что считающийся в литературе квазинепрерывным энергетический спектр новых доноров в действительности составной.

2. Установлены компоненты этого спектра (рис. 9). Надежно идентифицированы двойные донорные центры  $TDD$  с уровнями  $\approx E_c - 0.07$  и  $E_c - 0.15$  эВ. Донорные состояния  $E_c - (0.03 \div 0.4)$  эВ и  $\approx E_c - 0.09$  эВ отнесены нами к другим двойным центрам —  $NTDD$ . Оба типа центров  $TDD$  и  $NTDD$  не являются специфическими для термообработки при  $T = 600$  °С. Их образование наблюдается и при  $T \approx 500$  °С, правда, с существенными отличиями в кинетике формирования. Действительно, новыми в энергетическом спектре новых доноров являются глубокие донорные состояния  $\approx E_c - 0.1$  эВ ( $DD1$ ) и  $\approx E_c - 0.2$  эВ ( $DD2$ ), доминирующие в  $Cz-Si$  после термообработки при  $T = 700$  °С [2, 7].

3. В связи с тем, что термическая стабильность двойных термодоноров  $TDD$  оказалась гораздо выше, чем принято считать в современной литературе, необходимо пересмотреть принятые модельные представления о кинетике процессов их образования и разрушения [29].

4. Показано, что особенности формирования центров  $TDD$  и  $NTDD$  в  $Cz-Si$  при  $T = 600$  °С очень чувствительны к исходной концентрации кислорода. При концентрации кислорода  $N_{oxy} \approx 6 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> новые доноры представлены только центрами  $TDD$ . При  $N_{oxy} \approx 8 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> термообработка приводит к одновременному формированию центров  $NTDD$  и  $TDD$ .

5. Точечные дефекты, появляющиеся вследствие преципитации кислорода в  $Cz-Si$  при  $T = 600$  °С, эффективно взаимодействуют даже с остаточными примесями бора и фосфора (в концентрации менее  $10^{14}$  см<sup>-3</sup>), что приводит к потере электрической активности этих примесных состояний.

Авторы признательны профессору Б. Пажо (Парижский университет-7) за измерение и анализ спектров термодоноров ( $TDD$ )<sup>+</sup>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] P. Wagner, J. Hage. Appl. Phys. A, A49, 123 (1989).
- [2] V. V. Emtsev, Yu. N. Daluda, K. Schmalz. Sol. St. Phenomena, 19, 229 (1991).
- [3] В. М. Бабич, Н. П. Баран, Ю. П. Доценко и др. УФЖ, 33, 593 (1988).
- [4] G. Pensi, M. Schulz, K. Hölzlein, W. Bergholz, J. L. Hutchison. Appl. Phys. A, A48, 49 (1989).
- [5] P. Deak, L. C. Snyder, J. W. Corbett. Phys. Rev. Lett., 66, 747 (1991).
- [6] Yu. N. Daluda, V. V. Emtsev, K. Schmalz. Rad. Eff., 107, 93 (1989).
- [7] V. V. Emtsev, G. A. Oganessian, K. Schmalz. Proc. I National Conf. on Def. in Semicond. St.-Petersburg (1992).
- [8] F. Shimura. Sol. St. Phenomena, 19, 1 (1991).
- [9] Б. А. Андреев, В. Г. Голубев, В. В. Емцев, Г. И. Кропотов, Г. А. Оганесян, К. Шмальц. Письма ЖЭТФ, 55, 52 (1992).
- [10] Б. А. Андреев, В. Б. Иконников, Г. А. Максимов, В. Б. Шмагин. Высокочистые вещества, 1, 138 (1987).
- [11] Ю. Н. Далуда, В. В. Емцев, П. Д. Кервалишвили, В. И. Петров, К. Шмальц. ФТП, 21, 1283 (1987).
- [12] G. Vambakidis, G. J. Brown. Phys. Rev. B, 33, 8180 (1986).
- [13] J. A. Griffin, J. Hartung, J. Weber, H. Navarro, L. Genzel. Appl. Phys. A, A48, 41 (1989).
- [14] B. Pajot, J. von Bardeleben. Proc. XIII Int. Conf. on Def. in Semicond. The Metallurgical Society of AIME. 685. Warrendale (1985).
- [15] Ya. N. Latushko, L. F. Makarenko, V. P. Markevich, L. I. Murin. Phys. St. Sol. (a), 93, K181 (1986).
- [16] P. Wagner. In: MRS Symposia Proc., Pittsburg, 59, 125 (1986).
- [17] Y. Kamiura, F. Hashimoto, M. Yoneta. Mater. Sci. Forum, 38, 673 (1989).
- [18] M. Suezawa, K. Sumino, H. Harada, T. Abe. Japan. J. Appl. Phys., 27, 62 (1988).
- [19] A. Hara, I. Hirai, A. Ohsawa. J. Appl. Phys., 67, 2462 (1990).
- [20] A. G. Steele, L. C. Lenchyshyn, M. L. W. Thewalt. Appl. Phys. Lett., 56, 148 (1990).
- [21] Sh. M. Kogan, T. M. Lifshits. Phys. St. Sol. (a), 39, 11 (1977).
- [22] A. K. Ramdas, S. Rodriguez. Rep. Progr. Phys., 44, 1297 (1987).

- [23] L. C. Kimerling, J. L. Benton, K. M. Lee, M. Stavola. In: MRS Symposia Proc., Pittsburg, **46**, 3 (1985).
- [24] A. Bourett. In: MRS Symposia Proc., Pittsburg, **59**, 223 (1986).
- [25] G. D. Watkins. Phys. Rev. B, **12**, 5824 (1975).
- [26] M. Claybourn, R. C. Newman. Mater. Sci. Forum, **38—41**, 613 (1989).
- [27] G. D. Watkins, J. W. Gorbett. Phys. Rev., **134**, 1359 (1964).
- [28] В. В. Емцев, Т. В. Машовец, А. Г. Абдусаттаров. ФТП, **21**, 2106 (1987).
- [29] W. Götz, G. Pensl, W. Zulehner. Phys. Rev., **46**, 4312 (1992).

Редактор В. В. Чалдышев

---