

ОБРАЗОВАНИЕ ДВОЙНЫХ ТЕРМОДОНОРОВ В Cz-Si С РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ КИСЛОРОДА

В. В. Емцев, Т. В. Машовец, Г. А. Оганесян, К. Шмалец¹

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

¹ Институт физики полупроводников, Франкфурт (Одер), ФРГ

Получена 20 апреля 1993 г. Принята к печати 21 апреля 1993 г.

Исследована зависимость начальной скорости образования двойных термодоноров в кремнии, выращенном по методу Чохральского, от исходной концентрации кислорода $N_{\text{окс}}^0$. Термообработка проводилась при 450 °С. Анализ оригинальных и литературных данных позволяет заключить, что эта скорость по-разному зависит от $N_{\text{окс}}^0$ при разных концентрациях кислорода. При низких значениях $N_{\text{окс}}^0$ ($\approx 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) скорость образования термодоноров растет практически линейно с ростом $N_{\text{окс}}^0$, в то время как при $N_{\text{окс}}^0 \approx 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ она пропорциональна $(N_{\text{окс}}^0)^4$. Предполагается, что этот эффект обусловлен изменением характера распределения кислорода в исходных материалах вблизи критической концентрации кислорода (около $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$).

Термообработка кремния, выращенного по методу Чохральского (Cz-Si), при температурах $T \approx 500$ °С приводит к образованию двойных термодоноров TDD. По современным представлениям [1], эти термодоноры являются небольшими кластерами атомов кислорода с электрически активной сердцевиной, включающей собственный межузельный атом. Кластеры различных размеров образуют семейство центров TDD, насчитывающее более полутора десятков членов [2, 3]. Дискретные донорные состояния TDD располагаются в двух энергетических интервалах: мелкие состояния — от $\approx E_c - 69$ до $\approx E_c - 42$ мэВ, глубокие — от $\approx E_c - 0.15$ до $\approx E_c - 0.1$ эВ.

Для общего описания процессов образования термодоноров TDD при оптимальной температуре термообработки вблизи $T = 450$ °С часто используются две интегральные характеристики — начальная скорость образования dN_{TDD}/dt и максимальная концентрация $N_{\text{TDD}}^{\text{max}}$ всех TDD. Уже давно известно, что обе характеристики сильно зависят от исходной концентрации кислорода $N_{\text{окс}}^0$ в Cz-Si: $dN_{\text{TDD}}/dt \propto (N_{\text{окс}}^0)^4$ и $N_{\text{TDD}}^{\text{max}} \propto (N_{\text{окс}}^0)^3$; см., например, обзор [2]. Последняя зависимость была изучена подробно в работе [4] для TDD1-TDD4 в широком диапазоне $N_{\text{окс}}^0$ — от $1.5 \cdot 10^{18}$ до $5.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Было, в частности, установлено, что только $N_{\text{TDD1}}^{\text{max}}$ и $N_{\text{TDD2}}^{\text{max}}$ изменяются заметно слабее с ростом $N_{\text{окс}}^0$, чем указано выше, но поскольку при $T = 460$ °С в общей концентрации TDD доминируют TDD с большими номерами, то кубичная зависимость в целом выполняется. В литературе, однако, нет полных данных относительно начальной скорости образования TDD для того же диапазона $N_{\text{окс}}^0$. В настоящей работе мы провели исследование зависимости dN_{TDD}/dt при сравнительно низкой концентрации кислорода $N_{\text{окс}}^0 \approx 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и сопоставили ее с литературными данными для Cz-Si с более высоким исходным содержанием этой примеси.

В качестве объекта исследования мы использовали следующие материалы: Cz-Si с $N_{\text{oxy}}^0 = 8.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и Cz-Si с $N_{\text{oxy}}^0 = 6.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; концентрация углерода ниже $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Исходный материал с более высоким содержанием кислорода был p -типа, концентрация дырок при комнатной температуре не превышала $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (степень компенсации ≈ 0.5). Исходный материал с более низким содержанием кислорода был легирован бором в концентрации $\sim 7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и степень компенсации составляла несколько процентов. Выбор такого материала был обусловлен тем, что надежное определение концентрации термодоноров при низкой скорости их образования в Cz-Si легче провести, используя высокую чувствительность экспоненциального участка температурной зависимости концентрации дырок $p(T)$ к степени компенсации мелких акцепторных состояний примеси бора.

Термообработка проводилась при $T = 450^\circ \text{C}$ в диффузионной печи в атмосфере сухого азота. Длительность термообработки образцов была в пределах 2—24 ч для того чтобы определить скорость dN_{TDD}/dt на начальных этапах термообработки, когда она максимальна. Анализ температурных зависимостей концентрации дырок $p(T)$ и электронов $n(T)$ проводился на основе уравнений электронейтральности (см., например, [5, 6]). Начальные скорости образования термодоноров TDD, полученные для образцов одной серии, усреднялись.

На рис. 1 в качестве иллюстрации показаны зависимости $p(T)$ для одного из термообработанных образцов с низкой исходной концентрацией кислорода (кривая 1). После термообработки этого образца при $T = 450^\circ \text{C}$ в течение 24 ч раздельное определение концентраций мелких акцепторных состояний бора $E_v + (0.043 \pm 0.001) \text{ эВ}$ (N_a) и компенсирующих доноров (N_d) позволило установить, что величина N_a в пределах погрешности использованного метода (несколько процентов) совпадает с исходной величиной N_a^0 (до термообработки), а концентрация компенсирующих доноров N_d увеличивалась примерно в 5 раз по сравнению с N_d^0 . Отсюда разность $(N_d - N_d^0)$ дает концентрацию всех термодоноров, которые в самом простом уравнении электронейтральности эффективно выступают как однозарядные центры. Поэтому полная концентрация двойных термодоноров TDD равна половине указанной разности. Правильность полученных данных была подтверждена при дополнительном коротком отжиге термообработанных при $T = 450^\circ \text{C}$ образцов при более высокой температуре $T = 650^\circ \text{C}$ (рис. 1, кривая 2). Как хорошо известно, такой отжиг обычно используется для удаления термодоноров TDD (так называемый donor killing annealing) [2] вследствие преобразования TDD в электрически неактивные комплексы [7].

Действительно, как видно из рис. 1, после этой процедуры степень компенсации мелких акцепторных состояний примеси бора уменьшилась с 0.46 до 0.03 (кривая 1 и 2 соответственно). Более того, величины N_a и N_d для кривой 2 на рис. 1 практически совпадают с исходными N_a^0 и N_d^0 (в пределах нескольких процентов). Отсюда следует, что вклад в компенсацию дырочной проводимости термодоноров другой, чем TDD, природы, устойчивых при $T \approx 650^\circ \text{C}$ (см., например, [8, 9]) несуществен; ср. также [10].

На рис. 2 приведены наши данные, полученные для Cz-Si с $N_{\text{oxy}}^0 = (6 \div 8) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Для сравнения там же мы показали результаты одной из работ [11] для Cz-Si с более высокой концентрацией кислорода, иллюстрирующие известную из литературы зависимость $dN_{\text{TDD}}/dt \propto (N_{\text{oxy}}^0)^4$. Видно, что в области $N_{\text{oxy}}^0 \approx \approx 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ зависимость начальной скорости образования TDD существенно более слабая и близка к линейной ($n = 1$). Если бы известная зависимость ($n = 4$) распространялась и на область низких концентраций кислорода, то при $N_{\text{oxy}}^0 = 6.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ начальная скорость составляла бы около $1.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3} \text{ ч}^{-1}$, а на самом деле она в 4—5 раз выше. Это намного больше, чем возможные отклонения величины скорости от среднего за счет известных естественных

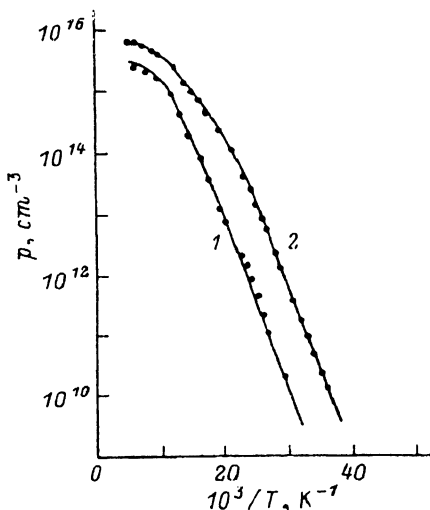


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации дырок в одном из образцов Cz-Si *p*-типа, подвергнутого термообработке при $T = 450^\circ\text{C}$ в течение 24 ч (1) и последующему отжигу при $T = 650^\circ\text{C}$ в течение 10 мин (2). $N_{\text{oxy}}^0 = 6.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Точки — эксперимент, кривые — расчет. Расчетные параметры: полная концентрация медких акцепторных состояний примеси бора $N_a = 6.47 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (1, 2); концентрация компенсирующих доноров $N_d = 3.0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (1) и $2.1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (2).

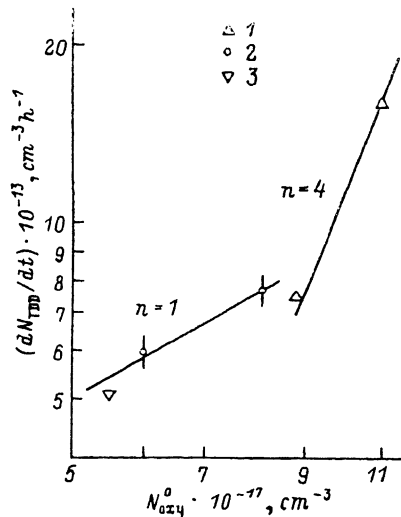


Рис. 2. Начальная скорость образования двойных термодоноров при $T = 450^\circ\text{C}$ в зависимости от исходной концентрации кислорода в Cz-Si.

1 — данные работы [11]; 2 — настоящая работа (указаны пределы изменения скорости образования TDD для различных образцов); 3 — данные работы [4].

факторов (разная тепловая предыстория кристаллов, отличающиеся режимы охлаждения после термообработки и т. п.). Анализ литературных данных показывает, что увеличение начальной скорости образования TDD при одной и той же N_{oxy}^0 за счет указанных факторов не превышает полутора раз даже для Cz-Si с $N_{\text{oxy}}^0 \approx 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, когда их влияние выражено наиболее сильно (см., например, [4, 11]).

Таким образом, скорость образования TDD увеличивается при увеличении концентрации кислорода в исходном Cz-Si во всем диапазоне N_{oxy}^0 , указанном на рис. 2. Однако до $N_{\text{oxy}}^0 \approx 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ она растет практически по линейному закону, а при $N_{\text{oxy}}^0 \approx 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ она приблизительно пропорциональна $(N_{\text{oxy}}^0)^4$. Как нам представляется, линейный рост начальной скорости образования TDD указывает на то, что атомная структура первого члена семейства TDD включает в себя только один атом кислорода. Возможность такой структуры рассматривалась теоретически в [1]. Имеются основания полагать [12], что при $N_{\text{oxy}}^0 \approx 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ изменяется характер распределения кислорода в исходном Cz-Si и в микронеоднородностях распределения уже имеются центры преципитации. Наличие центров преципитации, возможно, является причиной увеличения степенной зависимости dN_{TDD}/dt от N_{oxy}^0 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] P. Deak, L. C. Snyder, J. W. Corbett. Phys. Rev. B, 45, 1612 (1992).
- [2] P. Wagner, J. Hage. Appl. Phys. A, 49, 123 (1989).
- [3] W. Götz, G. Pensl, W. Zulehner. Phys. Rev., 46, 4312 (1992).
- [4] P. Wagner. MRS Symp. Proc. (MRS, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 1986). 59, 125.
- [5] J. S. Blakemore. Semiconductor Statistics. N. Y. (1962).

- [6] Ю. Н. Далуда, В. В. Емцев, П. Д. Кервалишвили, В. И. Петров, К. Шмальц. ФТП, 21, 1283 (1987).
- [7] V. V. Emtsev, G. A. Oganesyanyan, K. Schmalz. Defect and Diffusion Forum (Trans Tech Publications), 103-105, 471 (1993).
- [8] H. H. P. Th. Bekman, T. Gregorkiewicz, D. A. van Wezep, C. A. J. Ammerlaan, J. Appl. Phys., 62, 4404 (1987).
- [9] Y. Kamiura, F. Hashimoto, M. Yoneta. Materials Science Forum (Trans Tech Publications), 38-41, 673.
- [10] T. Gregorkiewicz, D. A. van Wezep, H. H. P. Th. Bekman, C. A. J. Ammerlaan. Phys. Rev. B, 35, 3810 (1987).
- [11] P. Gaworzewski, K. Schmalz. Phys. St. Sol. (a), 55, 699 (1979).
- [12] В. В. Емцев, Г. А. Оганесян, К. Шмальц. ФТП, 27 1549 (1993)).

Редактор В. В. Чалдышев
