

ОБРАЗОВАНИЕ ТЕРМОДОНОРОВ ПРИ ОДНО- И ДВУХСТУПЕНЧАТЫХ ОТЖИГАХ В КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ С БОЛЬШОЙ И МАЛОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ УГЛЕРОДА

© В.М.Бабич, Н.П.Баран, А.А.Бугай, В.Л.Кирица, В.М.Максименко

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
252650 Киев, Украина
(Получена 28 декабря 1994 г. Принята к печати 15 мая 1995 г.)

При исследовании влияния углерода на образование термодоноров при одно- и двухступенчатых отжигах в кислородсодержащих кристаллах кремния в интервале температур $400 \div 800^\circ\text{C}$ показано, что наличие примеси углерода в больших концентрациях, сравнимых с содержанием примеси кислорода в них ($\sim 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), приводит к образованию в основном мелких однозарядных термодоноров с энергиями термической ионизации в диапазоне $24 \div 38 \text{ мэВ}$ и g -факторами в интервале $1.9985 \div 1.9993$, значительная часть которых термически устойчива к отжигам при более высоких температурах. В роли последних выступают докритические кластеры кислорода, зарождающиеся на атомах углерода. Обычные двухзарядные термодоноры, как и термоакцепторы типа центров Si-NK , в таких кристаллах не образуются.

При выращивании монокристаллов Si по методу Чохральского сопутствующей фоновой примесью (подобно кислороду) является углерод. В зависимости от условий выращивания кристаллов содержание примеси углерода (N_C) в них может изменяться в пределах $(1 \div 80) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, достигая иногда сравнимых с кислородом концентраций (N_O). В противоположность кислороду, являющемуся примесью внедрения в решетке Si [1], углерод — примесь замещения [2]. В окрестности расположения атомов углерода C, характеризующихся малым ковалентным радиусом по сравнению с атомами решетки Si ($R_C = 0.77 \text{ \AA}$, $R_{\text{Si}} = 1.17 \text{ \AA}$), возникают локальные напряжения растяжения, способствующие усилению взаимодействия атомов кислорода и углерода в Si с образованием различного рода C-O-комплексов и препиштитов.

Влияние примеси углерода на образование электрически активных дефектов (термодоноров (ТД) и термоакцепторов (ТА)) при отжигах кислородсодержащих кристаллов Si в последние годы активно изучалось. Результаты этих исследований сводятся к следующему.

1. Примесь углерода снижает эффективность образования ТД-I ($350 \div 550^\circ\text{C}$), а при определенных высоких ее концентрациях и полностью подавляет эти процессы [3,4].

2. Примесь углерода при отжигах в интервале температур $550 \div 800^\circ\text{C}$ способствует образованию ТД-II («новых» ТД), ускоряя их образование [4-9], подавляя в то же время образование ТА [10].

3. ТД-II характеризуются квазинепрерывным спектром донорных уровней в запрещенной зоне Si в диапазоне энергий $10 \div 200$ мэВ [11,12], плотность состояний которых постепенно убывает по мере удаления от дна зоны проводимости. Согласно [13,14], по спектрам DLTS можно различить по крайней мере три семейства ТД-II, образование которых зависит от условий эксперимента (температуры отжига, содержания в образцах углерода, проведения предварительных низко- или высоко-температурных отжигов и т. п.).

4. Предполагается [7,8,11,12,15,16], что образование ТД-II имеет прямую связь с процессами преципитации кислорода.

Несмотря на большое число исследований, окончательно не установлена природа ТД-II и однозначно не определена роль примеси углерода при их образовании. Так, в [4,6] полагают, что атомы С входят в состав ТД-II, а в [17] высказывается противоположное мнение. В [11,16] утверждают, что ТД-II — это дефекты, образующиеся на границе раздела преципитат/матрица, в [12,18] донорный характер ТД-II объясняют уровнями, локализованными в пределах квантовых потенциальных ям, которые окружают маленькие положительно заряженные кислородные преципитаты, в то же время в эксперименте [13,14] обнаружено по крайней мере три типа ТД-II, два из которых связаны в преципитатами, а один, как полагают авторы, строго коррелирует со стержнеобразными дефектами (RLD).

В настоящей работе обсуждаются результаты исследований влияния углерода на образование ТД при одно- и двухступенчатых отжигах в кристаллах Si с большой и малой концентрацией углерода. Эти исследования являются продолжением работ [19,20], в которых основное внимание было уделено изучению электрических и парамагнитных свойств ТД и их термостойкости.

Для эксперимента были приготовлены образцы в форме пластин $2 \times 4 \times 8$ мм³ из двух слитков Si, сильно различающихся по содержанию примеси углерода: кристалл 1 — $N_O = 9.6 \cdot 10^{17}$ см⁻³, $N_C = 3 \cdot 10^{16}$ см⁻³; кристалл 2 — $N_O = 7 \cdot 10^{17}$ см⁻³, $N_C = 8 \cdot 10^{17}$ см⁻³. После резки образцы шлифовались, а затем перед отжигом и перед измерениями (после отжига) обрабатывались в травителе СР-4.

Предварительные отжиги образцов длительностью до 100 ч проведены в обычных печах сопротивления в атмосфере воздуха в интервале температур $400 \div 800^\circ\text{C}$ через каждые 50°C . Затем после измерений параметров все образцы отжигались в течение 100 ч при 700°C .

Контроль процессов образования ТД осуществлялся с помощью измерений сопротивления образцов (4-зондовым методом), ЭПР-спектроскопии, а также в некоторых конкретных случаях с помощью измерений эффекта Холла в температурном интервале $20 \div 300$ К.

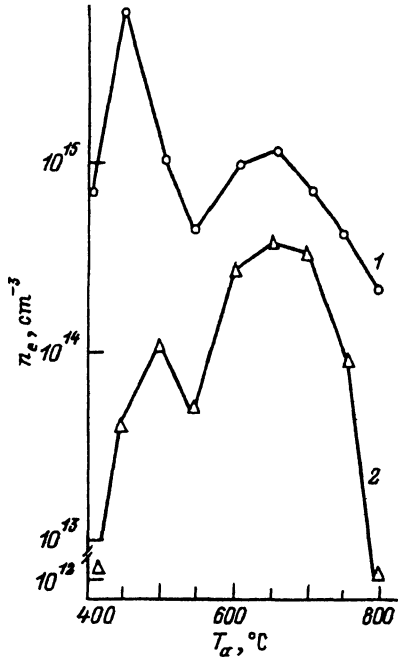


Рис. 1. Изменения добавочной концентрации электронов n_e в образцах из кристаллов 1 и 2, определяемые термодонорами, как результат предварительного отжига длительностью 100 ч при различных температурах. Номера кривых соответствуют номерам кристаллов.

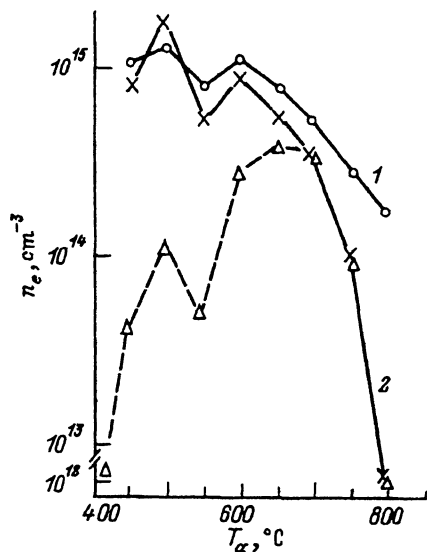


Рис. 2. Добавочная концентрация электронов n_e в образцах из кристаллов 1 и 2, определяемая термодонорами, после двухступенчатого отжига (предварительный отжиг в интервале $400\div 800^\circ\text{C}$ в течение 100 ч + отжиг при 700°C в течение 100 ч) как функция температуры предварительного отжига. Номера кривых 1, 2 соответствуют номерам кристаллов. 2' — кривая 2 рис. 1.

Кривыми 1 и 2 рис. 1 представлены результаты, полученные на исследованных образцах после предварительных отжигов в интервале температур $400\div 800^\circ\text{C}$.

В случае кристалла 1 с малым содержанием углерода (рис. 1, кривая 1) получена зависимость с двумя максимумами: при $T_a \approx 450$ и 650°C . Наличие максимумов отмечалось и в более ранних работах других авторов [15]. Первый пик соответствовал максимальной концентрации образующихся ТД-I, а второй — ТД-II. Причем образование ТД наблюдалось в этом материале во всем температурном диапазоне $400\div 800^\circ\text{C}$.

В случае кристалла 2 с большим содержанием углерода (рис. 1, кривая 2) наблюдали также подобную зависимость с двумя максимумами (при $T_a = 500$ и $650\div 700^\circ\text{C}$). При этом различия в концентрациях носителей для первых максимумов кривых 1 и 2 рис. 1 достигали более 1.5 порядков. И кроме того, в образцах с высоким содержанием углерода наблюдается сужение температурного интервала, в котором образуются термодоноры (при 400 и 800°C образования ТД не обнаружено).

Изучение температурных зависимостей концентрации носителей тока $n_e = f(T)$ в диапазоне $20 \div 300$ К, а также спектров ЭПР в образцах, отожженных при температурах $T_a = 450, 500$ и 550°C , позволило убедиться в том, что в кристаллах с большим содержанием углерода не образуются двухзарядные ТД-I, а кривая 2 рис. 1 при этих температурах отжига фактически описывает кинетику накопления однозарядных мелких ТД (МТД) с g -факторами в интервале $1.9985 \div 1.9993$ и энергиями термической ионизации в диапазоне $24 \div 38$ мэВ (термостойкость этих центров изучена в [20]).

Напротив, в кристалле 1 с малым содержанием углерода основной тип ТД в интервале температур отжига $400 \div 550^\circ\text{C}$ — это двухзарядные ТД-I с энергиями термической ионизации E_1 для состояния (ТД-I)⁰ в пределах $53 \div 69.3$ мэВ и E_2 для состояния (ТД-I)⁺ в пределах $127.9 \div 156.3$ мэВ [21]. Их свойства наиболее широко изучены, предложено и обсуждено множество моделей этих центров [22]. МТД образуются в образцах из этого кристалла в течение 100 ч отжига в концентрациях $\sim 5 \cdot 10^{14}$ см⁻³, что составляет менее 10% от общего числа ТД. Таким образом, количественные различия в кинетике накопления ТД в кристаллах 1 и 2 при температурах отжига $400 \div 550^\circ\text{C}$ определяются в основном двухзарядными ТД-I, образующимися в значительных концентрациях ($\sim (5 \div 8) \cdot 10^{15}$ см⁻³) в кристалле с малым содержанием углерода и не образующимися в кристалле с большим содержанием углерода.

Обращает на себя внимание характерный минимум в образовании ТД в образцах из обоих кристаллов (рис. 1, кривые 1 и 2), наблюдаемый при $T_a \simeq 550^\circ\text{C}$, который отмечается и на зависимостях 1 и 2 рис. 2, представляющих кинетику накопления ТД-II в результате отжига при 700°C после предварительных отжигов в диапазоне температур $400 \div 800^\circ\text{C}$.

Для кристалла 1 (рис. 1, кривая 1) экспериментально показано, что при $T_a = 550^\circ\text{C}$ менее эффективно (по сравнению с $T_a < 500^\circ\text{C}$) образуются двухзарядные ТД-I. Также в меньших концентрациях, хотя и более термостабильные [20], чем при $T_a < 500^\circ\text{C}$, образуются МТД. Некоторый вклад в образование этого минимума для образцов из кристалла 1 дают также ТА типа центров Si-NK, наблюдавшиеся при $T_a = 550^\circ\text{C}$ (как и ранее в [23] при отжигах длительностью более 100 ч в интервале температур $450 \div 550^\circ\text{C}$).

В случае кристалла 2 на образование минимума влияет только второй фактор, так как ни двухзарядные ТД-I, ни центры ТА типа Si-NK благодаря большому содержанию примеси углерода в этом кристалле не образуются.

Что же касается различий в образовании ТД-II в кристаллах 1 и 2 в интервале температур $600 \div 800^\circ\text{C}$ (рис. 1, кривые 1 и 2), то их можно объяснить, учитывая несколько различное содержание примеси кислорода в этих кристаллах, а также специфичное влияние примеси С при больших ее концентрациях на кластеризацию кислорода.

В [24] с использованием просвечивающей электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии показано, что в результате отжигов высокоуглеродистого Si при 750°C в течение 64 ч (подобный отжиг проведен и у нас) наблюдалось образование двух типов (по размерам) кластеров: первый — это субкритические кластеры, содер-

жащие два или несколько атомов кислорода на один атом углерода (большинство атомов O и C находятся в составе этих кластеров, обладающих термической стойкостью вплоть до 1000°C), их концентрация $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$; второй — это кластеры, содержащие около 10^4 атомов кислорода, их концентрация менее 10^{10} см^{-3} . Обнаруженные в [4] при аналогичных отжигах в высокоуглеродистом Si стабильные ТД-II, как и в случае кристалла 2 в наших опытах, в концентрациях $10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$, по-видимому, связаны с некоторой частью этих термостойких субкритических кластеров, обладающих электрической активностью. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что основная часть ТД-II, образующихся в высокоуглеродистых кристаллах Si, имеют энергии термической ионизации $< E_p$ (E_p — энергия термической ионизации легирующей примеси фосфора). Это, согласно модельным представлениям, высказанным в [12,18], указывает на малые размеры центров термодоноров.

Спад в образовании ТД-II в высокоуглеродистом Si (рис. 1, кривая 2) при температуре отжига 750°C (по сравнению с температурами отжига в интервале $650 \div 700^{\circ}\text{C}$) и отсутствие их образования при $T_a = 800^{\circ}\text{C}$, видимо, можно объяснить лишь процессами растворения при этих температурах отжига докритических кластеров (с которыми связаны ТД-II), зарожденных на атомах углерода, и дальнейшим ростом сверхкритических кластеров.

Влияние предварительных отжигов образцов в интервале температур $400 \div 800^{\circ}\text{C}$ на образование ТД-II в процессе последующего отжига при 700°C наглядно просматривается на образцах из кристалла 2 (ср. кривые 2 и 2' рис. 2; кривая 2' — это кривая 2 рис. 1, перенесенная для наглядности сопоставления на рис. 2). Видно, что предварительный отжиг в области температур $450 \div 650^{\circ}\text{C}$ способствует образованию зародышей центров ТД-II, возникающих на последующем этапе отжига при 700°C . Особенно эффективны в этом плане отжиги в интервале температур $450 \div 550^{\circ}\text{C}$. Подобные процессы происходят и в образцах из кристалла 1, однако они завуалированы процессами образования и аннигиляции двухзарядных ТД-I.

Сопоставление кривых 1 и 2 рис. 1 с кривыми 1 и 2 рис. 2 при $T_a > 600^{\circ}\text{C}$ показывает, что начиная с 700°C они практически совпадают. Это указывает на то, что предварительные отжиги при $T_a > 700^{\circ}\text{C}$ не приводят к образованию зародышей ТД-II.

Таким образом, показано, что наличие примеси C в кристаллах Si в концентрациях, сравнимых с содержанием примеси O в них, приводит к существенным отличиям (по сравнению с кристаллами Si с малым содержанием C) в образовании ТД во всем температурном диапазоне $400 \div 800^{\circ}\text{C}$ как при одноступенчатых, так и при двухступенчатых отжигах. В таких кристаллах преимущественно образуются при отжигах в интервале температур $450 \div 750^{\circ}\text{C}$ однозарядные ТД с энергией ионизации $< E_p$, в роли которых выступают докритические электрически активные кластеры кислорода, зарожденные на атомах углерода и обладающие термостойкостью к более высоким температурам отжига. Обычные двухзарядные ТД-I в них не образуются. При двухступенчатых отжигах наиболее эффективными для создания зародышей ТД-II в таких кристаллах являются предварительные отжиги при температурах $450 \div 550^{\circ}\text{C}$.

- [1] J.W. Corbett, R.S. McDonald, G.D. Watkins. *J. Phys. Chem. Sol.*, **25**, 873 (1964).
- [2] B.O. Kolbesen, A. Muhlbauer. *Sol. St. Electron.*, **25**, 759 (1982).
- [3] A.R. Bean, R.C. Newman. *J. Phys. Chem. Sol.*, **33**, 255 (1972).
- [4] J. Lerouelle. *Phys. St. Sol. (a)*, **67**, 177 (1981).
- [5] A. Kanamori, M. Kanamori. *J. Appl. Phys.*, **50**, 8095 (1979).
- [6] P. Gaworzewski, K. Schmalz. *Phys. St. Sol. (a)*, **77**, 571 (1983).
- [7] A. Ohsawa, R. Takizawa, K. Honda, A. Shibatomi, S. Ohkawa. *J. Appl. Phys.*, **53**, 5733 (1982).
- [8] Ю.М. Бабицкий, П.М. Гринштейн, М.А. Ильин, М.Г. Мильвидский, Е.В. Орлов, Н.С. Рытова. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **21**, 744 (1985).
- [9] Ю.М. Бабицкий, П.М. Гринштейн. *ФТП*, **18**, 604 (1984).
- [10] В.М. Бабич, Н.П. Баран, Ю.П. Доценко, К.И. Зотов, В.Б. Ковальчук. *УФЖ*, **33**, 593 (1988).
- [11] K. Holzlein, G. Pensl. *Appl. Phys. A*, **34**, 155 (1984).
- [12] V.M. Babich, N.P. Baran, A.A. Bugay, A.A. Konchits, V.B. Kovalchuk, V.M. Maksimenko, B.D. Shanina. *Phys. St. Sol. (a)*, **109**, 537 (1988).
- [13] Y. Kamiura, F. Hashimoto, M. Yoneta. *J. Appl. Phys.*, **68**, 1358 (1990).
- [14] Y. Kamiura, F. Hashimoto, M. Yoneta. *Phys. St. Sol. (a)*, **123**, 357 (1991).
- [15] V. Cazcarra, P. Zunino. *J. Appl. Phys.*, **51**, 4206 (1980).
- [16] В.В. Батавин, Э.А. Кочина, З.А. Сальник. *ФТП*, **19**, 692 (1985).
- [17] N. Fukuoka, M. Yoneta, R. Miyamaga, H. Saito. *Japan J. Appl. Phys.*, **26**, 197 (1987).
- [18] A. Henry, J.L. Pautrat, R. Vendange. *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1266 (1986).
- [19] В.М. Бабич, Н.П. Баран, Ю.П. Доценко, К.И. Зотов, В.Б. Ковальчук, М.Я. Скороход. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **24**, 193 (1988).
- [20] В.М. Бабич, Н.П. Баран, Ю.П. Доценко, К.И. Зотов, В.Б. Ковальчук, В.М. Максименко. *ФТП*, **26**, 447 (1992).
- [21] R. Oeder, P. Wagner. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **14**, 171 (1983).
- [22] P. Deak, L.C. Snyder, J.W. Corbett. *Phys. Rev. B*, **45**, 11612 (1992).
- [23] В.М. Бабич, Н.П. Баран, А.А. Бугай, К.И. Зотов, В.Б. Ковальчук, В.М. Максименко. *ФТП*, **25**, 118 (1991).
- [24] P. Fraundorf, G.K. Fraundorf, F. Shimura. *J. Appl. Phys.*, **58**, 4049 (1985).

Редактор Л.В. Шаронова

Generation of thermal donors during one- and two-step annealing of silicon crystals with large and small carbon atom concentration

V.M.Babich, N.P.Baran, A.A.Bugai, V.L.Kiritsa, V.M.Mazimenko

Institute of Physics of Semiconductors, Ukrainian Academy of Sciences, 252650 Kiev, the Ukraine

