

«ПРОЯВЛЕНИЕ» СКОПЛЕНИЙ АТОМОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ НЕ АКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ В *n*-КРЕМНИИ ПРИ γ -ОБЛУЧЕНИИ

Витман Р. Ф., Витовский Н. А., Лебедев А. А.,
Машовец Т. В., Налбандян Л. В.

Кремний *n*-типа, выращенный по методу Чохральского (Si- $\dot{C}z$) и по методу зонной плавки (Si-Fz) в исходном состоянии, а также подвергнутый термообработке (ТО), способствующей преципитации кислорода (900 °С, 24 ч), облучался γ -лучами ^{60}Co при 300 К, а затем отжигался при 375 °С. До и после облучения, а также после отжига измерялись проводимость и коэффициент Холла, кроме того, с помощью фотоэлектрического метода (Витовский Н. А. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 5. С. 882—885) исследовались скопления компенсирующих акцепторных центров. При облучении Si-Fz, не подвергнутого ТО, растут доля объема кристалла, занятая областями пространственного заряда скоплений, и суммарное число зарядов в них; эти параметры практически не изменяются при облучении Si- $\dot{C}z$. Облучение материала, подвергнутого предварительной ТО, напротив, приводит к более интенсивному росту скоплений в Si- $\dot{C}z$.

Анализ результатов позволяет утверждать, что в исходных образцах Si-Fz и Si- $\dot{C}z$ присутствуют скопления углерода, их электрическая активность (акцепторы) обеспечивается тем, что в их составе имеются комплексы атом углерода в узле+атом углерода в межузлии (C_i-C_s). В Si- $\dot{C}z$, подвергнутом ТО и облученном, присутствуют, кроме того, скопления кислорода, электрическая активность которых обеспечивается присутствием А-центров. Все результаты объясняются в предположении возможности «активации» и «деактивации» скоплений как углерода, так и кислорода при захвате скоплениями вакансий или межузельных атомов кремния.

Известно, что атомы электрически не активных примесей (кислорода, углерода и др.) могут взаимодействовать с собственными точечными дефектами — межузельными атомами и вакансиями и участвовать в формировании комплексов, обладающих электрической активностью. Наиболее характерным примером можно считать образование А-центров — комплексов вакансия+кислород [1].

Разработанный в последние годы одним из авторов настоящего сообщения фотоэлектрический метод исследования микромасштабных скоплений компенсирующих центров в полупроводниках [2] дает возможность изучать скопления, которые содержат несколько единиц или десятков компенсирующих центров и характеризуются линейными размерами, не превышающими длины волны Де-Бройля основных носителей заряда в исследуемом материале (обычно 100—200 Å).¹ Важно, что в таком относительно «рыхлом» скоплении центр сохраняет свое индивидуальное зарядовое состояние. Метод позволяет находить число центров *Z* в отдельном скоплении и концентрацию скоплений *N_Z* с любым заданным числом центров, т. е. функцию *N(Z)* распределения скоплений по числу содержащихся в них компенсирующих центров.

Поскольку при взаимодействии с вакансиями и межузельными атомами атомы электрически не активных примесей могут (как в случае кислорода) приобретать электрическую активность, можно надеяться, что с помощью облучения окажется возможным «проявить» скопления электрически не активных примесей. При этом локальная концентрация образующихся электрически активных комплексов с примесями должна быть пропорциональна локальной концентра-

¹ Средняя концентрация центров в таком скоплении составляет $10^{18} \div 10^{20}$ см⁻³.

ции электрически не активных примесных атомов, т. е. будет реализована «активация» скоплений.

Исследовался обычный промышленный кремний *n*-типа с сопротивлением 5–10 Ом·см, выращенный методами бестигельной зонной плавки (Si-Fz) и Чохральского (Si-Čz) в вакууме. Концентрация межузельного кислорода контролировалась по ИК поглощению, о наличии кислородных преципитатов можно было судить по рентгеновским топограммам.

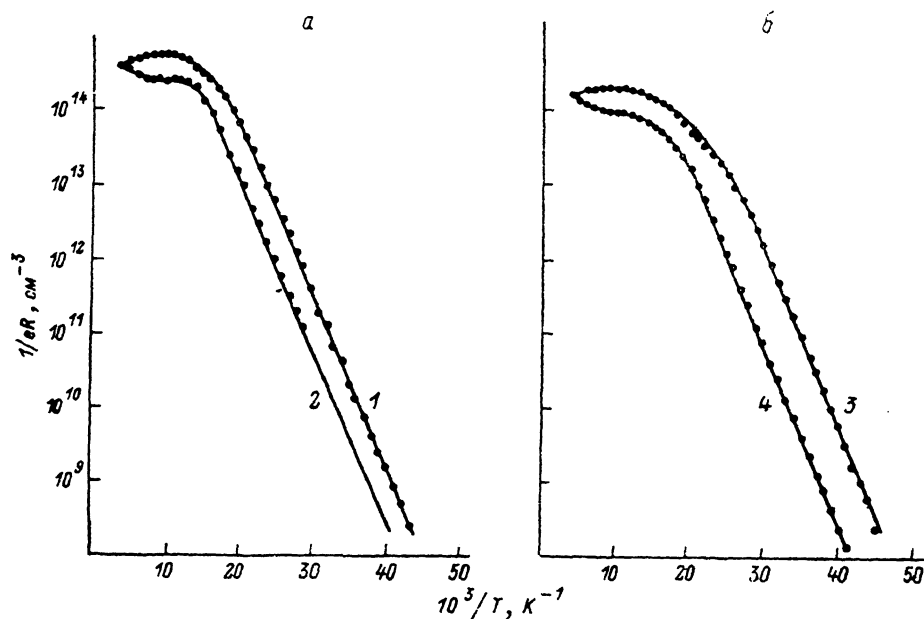


Рис. 1. Зависимость обратного значения коэффициента Холла от обратной температуры для Si-Čz (а) и Si-Fz (б).

Доза облучения $\Phi \cdot 10^{-18}$, см⁻²: 1, 3 — 0, 2 — 0.29, 4 — 1.7.

Данные о концентрациях кислорода N_O , углерода N_C , разностной концентрации $N_D - N_A$ доноров и акцепторов, о концентрации $N_{0.17}$ центров радиационного происхождения, обладающих акцепторными состояниями $E_c - (0.17 \pm \pm 0.01)$ эВ, о доле объема, занятой областями пространственного заряда (ОПЗ) скоплений f , а также о суммарной концентрации акцепторов, собранных в скопления с $Z \geq 5$ ($\sum ZN_Z$), представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1
Параметры образцов Si-Fz

Параметры	Без ТО			ТО, $T = 900^\circ\text{C}$, 24 ч		
	$\Phi_0 = 0$	$\Phi_1 = 2.9 \cdot 10^{17}$, см ⁻²	отжиг $T = 375^\circ\text{C}$, 2 ч	$\Phi_0 = 0$	$\Phi_1 = 3.9 \cdot 10^{17}$, см ⁻²	отжиг $T = 375^\circ\text{C}$, 2 ч
$(N_D - N_A) \cdot 10^{-14}$, см ⁻³	4.9	2.7	4	4.6	5.6	3.9
$N_{0.17} \cdot 10^{-14}$, см ⁻³	0	2.3	0	0	1.5	0
$\sigma_{0.17} \cdot 10^{-27}$, см ²	—	15	—	—	7.5	—
f , %	3.6	11.5	10.6	9.7	11	5.6
$\sum_{Z=5}^{\infty} ZN_Z \cdot 10^{-13}$, см ⁻³	1.8	3.2	4.3	4.5	6.2	2.2

Примечание. $N_O = 2 \cdot 10^{16}$, $N_C = (0.9 \pm 1.1) \cdot 10^{16}$ см⁻³.

Исследовались также образцы Si-Fz и Si-Čz, предварительно (до облучения) подвергнутые термообработке (ТО) при 900°C в течение 24 ч. Известно, что

Таблица 2
 Параметры образцов Si-Čz

Параметры	Без ТО				ТО, T = 900 °C, 24 ч		
	$\Phi_0 = 0$	$\Phi_1 = 2.9 \times 10^{17}, \text{ см}^{-2}$	$\Phi_2 = 1.7 \times 10^{18}, \text{ см}^{-2}$	отжиг $T = 375 \text{ }^\circ\text{C},$ 2 ч	$\Phi_0 = 0$	$\Phi_1 = 3.9 \times 10^{17}, \text{ см}^{-2}$	отжиг $T = 375 \text{ }^\circ\text{C},$ 2 ч
$(N_D - N_A) \cdot 10^{-14}, \text{ см}^{-3}$	7.9	6.6	3	6.4	7.2	4.6	5.9
$N_{0.17} \cdot 10^{-13}, \text{ см}^{-3}$	0	8.7	32	0	0	17	0
$\sigma_{0.17} \cdot 10^{-27}, \text{ см}^2$	—	7	4	—	—	10	—
$f_t, \%$	4	4	6.4	8.7	8	16.3	11
$\sum_{Z=5}^{\infty} ZN_Z \cdot 10^{-13}, \text{ см}^{-3}$	3.2	2.6	2	5.3	5.1	7.5	6.2

Примечание. $N_O = (7+9) \cdot 10^{17}$, $N_C = (2+3.5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

такая ТО способствует преципитации кислорода. Данные о параметрах этих образцов также внесены в табл. 1, 2.

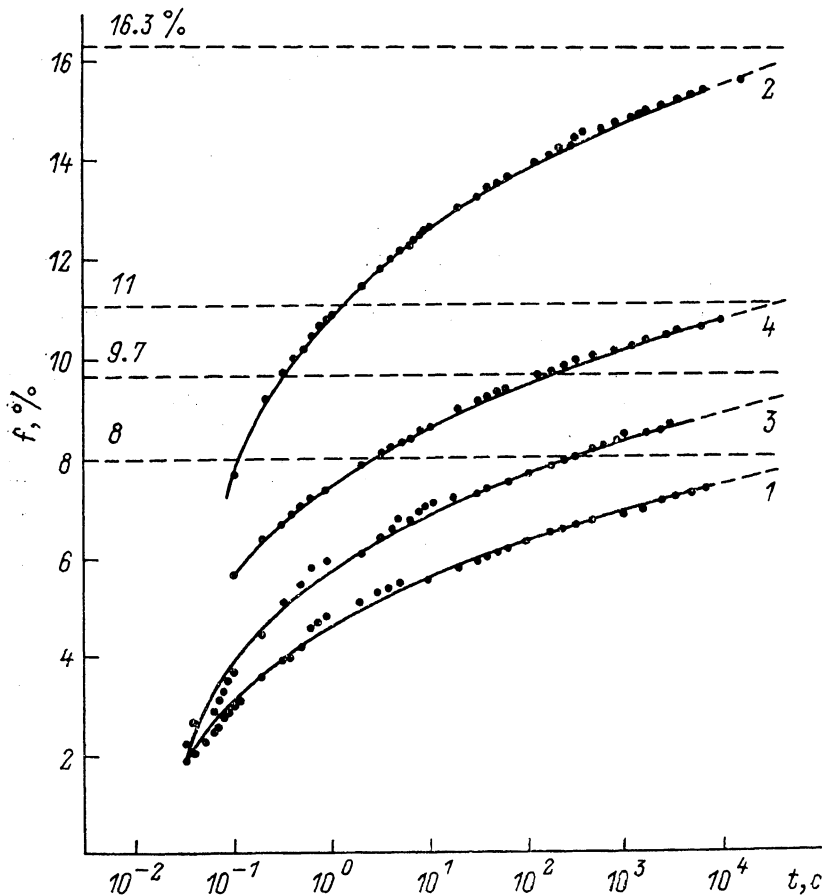


Рис. 2. Зависимость доли объема образца, занятой ОПЗ скоплений, f от времени после включения освещения для образцов Si-Čz (1, 2) и Si-Fz (3, 4).

Доза облучения γ -лучами $\Phi \cdot 10^{-17}, \text{ см}^{-2}$: 1, 3 — 0, 2, 4 — 3.9.

Образцы облучались γ -лучами ^{60}Co при 8 °C, причем интенсивность была равна $1.8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Облученные образцы подвергались отжигу при температуре 375 °C, при которой эффективно отжигаются А-центры.

На рис. 1, а, б представлены зависимости коэффициента Холла от температуры $R(T)$ в Si-Fz и Si-Čz до и после облучения. Видно, что в том и другом

материалах главным является процесс введения центров, вносящих в запрещенную зону энергетические состояния $E_c - (0.17 \pm 0.01)$ эВ. Сечение их образования $\sigma_{0.17} = (1 \pm 0.5) \cdot 10^{-26}$ см². В процессе отжига при 375 °С эти центры полностью отжигаются.

Как уже было упомянуто, метод [2] дает возможность определять интегральную характеристику неоднородности материала — долю объема f_T , занимаемую ОПЗ всех скоплений в темноте. При освещении скопления нейтрализуются, что ведет к уменьшению f (при достаточно сильном освещении $f \rightarrow 0$), а после выключения света $f \rightarrow f_T$. На рис. 2 представлена зависимость f от времени t после выключения света для ряда образцов Si-Fz и Si-Cz. Видно, что облучение приводит к росту f , т. е. к повышению степени неоднородности материала.

На рис. 3 показана зависимость $N_z(Z)$ для образца, последовательно подвергнутого термопереработке при 900 °С в течение 24 ч (кривая 1), облученного γ -лучами (кривая 2) и отожженного при 375 °С в течение 2 ч (кривая 3).

Результаты измерений однозначно указывают на то, что в процессе γ -облуче-

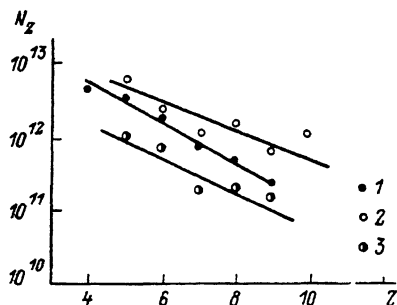


Рис. 3. Зависимость функции распределения скопленных акцепторов по числу зарядов в каждом из скоплений $N_z(Z)$ для образца Si-Fz.

1 — ТО, 900 °С, 24 ч; 2 — облучение γ -лучами ($\Phi = 3.9 \times 10^{17}$ см⁻²); 3 — отжиг, 375 °С, 2 ч.

ния растут как число одиночных акцепторов, так и доля объема, занимаемая ОПЗ скоплений. Есть все основания утверждать, что вновь появляющиеся компенсирующие центры возникают в результате взаимодействия электрически не активных примесных атомов с вакансиями и межузельными атомами.

Известно, что по крайней мере два различных комплекса, образующихся в кремнии при облучении, обладают акцепторными состояниями $E_c - (0.17 \pm 0.01)$ эВ. Это хорошо известный А-центр, а также комплекс из двух атомов углерода, из которых один располагается в регулярном узле решетки, а другой — в межузельном положении $C_i - C_s$ [3-5]. Образование таких комплексов происходит следующим образом: межузельные атомы кремния Si_i достаточно эффективно взаимодействуют с атомами углерода, вытесняя их в межузельные положения $Si_i \rightarrow C_s \rightarrow C_i$. Межузельные атомы углерода неподвижны при 300 К, однако в условиях облучения при комнатной температуре они могут перемещаться по кристаллу посредством радиационно-ускоренной миграции и при этом захватываться атомами углерода в узлах, образуя комплексы $C_i - C_s$.²

Еще более вероятным (согласно [7], второе более вероятным) оказывается захват C_i атомами кислорода с образованием комплекса $C_i - O_i$, который, возможно, обладает донорным состоянием $E_c + 0.35$ эВ и не может быть обнаружен в наших измерениях.

Можно думать, что в нашем случае экспериментально определяемая концентрация точечных дефектов с уровнями $E_c - 0.17$ эВ ($N_{0.17}$) представляет собой сумму концентраций А-центров и комплексов $C_i - C_s$. Сопоставление сечений $\sigma_{0.17}$ для Si-Fz и Si-Cz (табл. 1 и 2) показывает, что для материалов, не подвергнутых ТО, это сечение для Si-Fz примерно вдвое больше, чем для Si-Cz. Это может быть объяснено тем, что в Si-Fz (отношение концентраций $N_O/N_C \cong 2$) формирование комплексов с уровнями $E_c - 0.17$ эВ происходит как с участием вакансий (формирование А-центров), так и с участием Si_i (образование $C_i - C_s$). С другой стороны, в Si-Cz ($N_O/N_C \cong 20$) вакансии также образуют А-центры, а межузельные атомы захватываются атомами углерода, однако вытесненные C_i захватываются не углеродом, а кислородом, образуя электрически

² Согласно [6], структура этих комплексов несколько иная ($C_s - Si^i - C_s$).

не активные комплексы C_i-O_i , последние не вносят вклада в концентрацию $N_{0.17}$. С этой же точки зрения может быть объяснено и различие в значениях $\sigma_{0.17}$ для Si-Fz, подвергнутого и не подвергнутого ТО (табл. 1). Вследствие преципитации кислорода при ТО образование А-центров подавляется и $\sigma_{0.17}$ в Si-Fz, подвергнутом предварительной термообработке, характеризует только процесс образования C_i-C_s .

При 375 °С как А-центры, так и комплексы C_i-C_s отжигаются, причем последние, очевидно, за счет освобождения вакансий при отжиге А-центров.

Обратимся теперь к вопросу о влиянии облучения на параметры скоплений компенсирующих акцепторных центров. Как нами отмечалось в [8], наиболее вероятно, что исследуемые скопления состоят из углерода. Поскольку углерод электрически не активен в кремнии, возникает вопрос, чем обеспечивается электрическая активность центров, входящих в скопления (суммарный заряд центров в скоплениях $\sum ZN_z$ см. в табл. 1 и 2). Следует считать, что в составе скоплений еще до облучения имеются электрически активные комплексы C_i-C_s , возникшие в процессе выращивания кристалла.

Как видно из табл. 1, в Si-Fz (не подвергнутом ТО) при облучении растут доля объема, занятая ОПЗ скоплений, f , и суммарный заряд, собранный в скоплениях, $\sum ZN_z$. Достаточно очевидной представляется возможность захвата скоплениями мигрирующих по кристаллу в условиях облучения Si_i и C_i . Захват Si_i скоплением углерода может приводить к «активации» скопления за счет образования комплекса C_i-C_s . Захват Si_i атомом углерода в матрице приводит к образованию C_i , мигрирующего по кристаллу в условиях облучения, его захват скоплением увеличивает не только заряд скопления за счет образования C_i-C_s , но и число атомов углерода в скоплении.

Тот факт, что в Si-Cz (без ТО) заряд скоплений не растет при облучении (табл. 2), можно рассматривать, с одной стороны, как подтверждение предположения об углеродной природе скоплений (скопления кислорода отсутствуют), а с другой — как свидетельство доминирующей роли в этом случае процесса образования неактивных комплексов C_i-O_i .

В Si-Cz и Si-Fz, не подвергнутых ТО, отжиг при 375 °С не приводит к уменьшению заряда скоплений, это также подтверждает то, что в составе скоплений нет А-центров.

Рассмотрим теперь результаты облучения и отжига материалов, подвергнутых предварительной ТО. Известно, что ТО при 900 °С способствует преципитации кислорода [9], и можно полагать, что в этих кристаллах наряду со скоплениями углерода могут существовать скопления кислорода. Следует учитывать также, что выпадение кислорода возможно на скоплениях углерода. Действительно, как видно из таблиц, значения f в этих кристаллах больше, чем в материалах, не подвергнутых ТО. Кроме того, в Si-Cz происходит более интенсивный рост f при облучении (по сравнению с Si-Fz) и наблюдается восстановление значения f при отжиге при 375 °С, т. е. отжиг А-центров в скоплениях.

Наиболее интересным результатом представляется уменьшение f и $\sum ZN_z$ при отжиге облученного Si-Fz до значений ниже исходных. Если преципитация кислорода действительно произошла на скоплениях углерода, то можно считать, что, как уже упоминалось, отжиг А-центров способствует и отжигу центров C_i-C_s вследствие высвобождения вакансий. Таким образом, при отжиге происходит «деактивация» скоплений, а не действительное их рассасывание.

Суммируя это, можно сказать, что полученные результаты показывают, что в Si-Fz и Si-Cz (без ТО) акцепторные компенсирующие центры связаны со скоплениями углерода, а в кристаллах, подвергнутых ТО, в скоплениях присутствует и кислород. При интерпретации результатов приходится привлекать представления об «активации» и «деактивации» скоплений.

Активация скоплений углерода возможна при захвате ими межузельных атомов Si_i , скоплений кислорода — при захвате вакансий. Напротив, деактивация скоплений углерода происходит при захвате вакансий, а скоплений кислорода — при захвате Si_i . Возможен и еще один процесс, ведущий к активации или деактивации скоплений, — перестройка комплексов C_i-C_s в комплексы C_i-O_i , и наоборот. Все указанные процессы приводят к изменениям параметров скоплений (f , $\sum zN_z$, функции распределения скоплений по числу зарядов

в каждом из них), однако могут и не сопровождаться изменениями действительных размеров скоплений и числа атомов углерода или кислорода в них.

Список литературы

- [1] Емцев В. В., Машовец Г. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М., 1981. 248 с.
- [2] Витовский Н. А. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 5. С. 882—885.
- [3] Литвинко А. Г., Макаренко Л. Ф., Мурин Л. И., Ткачев В. Д. // ДАН БССР. 1979. Т. 23. В. 6. С. 522—524.
- [4] Литвинко А. Г., Макаренко Л. Ф., Мурин Л. И., Ткачев В. Д. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 4. С. 776—780.
- [5] Murin L. I. // Phys. St. Sol. (a). 1986. V. 93. N 1. P. K147—K149; 1987. V. 101. N 2. P. K107—K110.
- [6] Ferenczi G., Londos C. A., Pavelka T., Somogyi M. // Mater. Sci. Forum. 1986. V. 10-12. Pt. 3. P. 947—952.
- [7] Маркевич В. П., Мурин Л. И. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 5. С. 911—914.
- [8] Витман Р. Ф., Витовский Н. А., Лебедев А. А., Машовец Т. В., Налбандян Л. В. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 11. С. 2066—2069.
- [9] Батавин В. В. // Кристаллография. 1970. Т. 15. В. 5. С. 125—135.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 9.07.1989
Принята к печати 14.07.1989