

ЭПР АКЦЕПТОРНЫХ ЦЕНТРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ДЛИТЕЛЬНЫХ ОТЖИГОВ КРЕМНИЯ ПРИ 550 °С

Бабич В. М., Баран Н. П., Бугай А. А., Зотов К. И.,
Ковальчук В. Б., Максименко В. М.

Показано, что в процессе длительных отжигов (более 200 ч) в области $T=550$ °С в кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского, наряду с различными термодонорами также образуются центры акцепторного типа (так называемые центры Si—5K). Установлено, что центры Si—5K имеют симметрию C_s , g -факторы: $g_1=1.9989$, $g_2=1.9939$, $g_3=2.0017$ и проявляют свойства электродипольного резонанса. При увеличении температуры отжига до $T=650$ °С в таких кристаллах образуется целый набор акцепторных центров (Si—NK), которые по своим характеристикам подобны центрам Si—5K. Сделан вывод о том, что центры Si—5K, как и центры Si—NK, имеют прямую связь с дислокационными диполями, которые образуются при таких отжигах в кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского, вследствие преципитации примеси кислорода.

Известно, что в процессе отжига монокристаллического кремния с большой концентрацией кислорода образуются электрически активные центры как донорного, так и акцепторного типа. Отжиг в диапазоне $T=400-500$ °С средней длительности приводит к образованию набора хорошо изученных двухзарядных ТД-I [1], часть из которых является бистабильной [2], и однозарядных термодоноров [3, 4]. При отжиге кислородосодержащего кремния в области $T=600-800$ °С образуются другой класс термодоноров (ТД-II) [5], а также центры акцепторного типа (так называемые центры Si—NK) [6, 7]. В последнее время большое внимание уделяется исследованию термических центров, образующихся при длинновременных отжигах ($t \geq 400$ ч) в промежуточной области температур $T=450-600$ °С [8].

В настоящей статье представлены результаты исследования нового электрически активного центра акцепторного типа, образующегося в процессе длинновременного ($t \geq 250$ ч) отжига при $T=550$ °С. Исследовались монокристаллы кремния, выращенные по методу Чохральского, n -типа (легированного фосфором) и p -типа (легированного бором) с концентрациями кислорода $[O_i] = (5 \div 10) \cdot 10^{17}$ см⁻³ и углерода $[C_i] = (1.6 \div 80) \cdot 10^{16}$ см⁻³ (согласно данным ИК спектроскопии) и концентрациями легирующей примеси $\approx 10^{14}-10^{15}$ см⁻³. Образцы отжигались на воздухе при 450, 500 и 550 °С длительностью до 400 ч. Измерения ЭПР проводились на спектрометре в трехсантиметровом диапазоне длин волн с модуляцией магнитного поля 100 кГц в интервале температур $T_{изм} = 15-40$ К. Подсветка образцов производилась в рабочем резонаторе через кварцевое окно в криостате от лампы накаливания (белый свет). В качестве репера для определения g -факторов использовались линии фосфора в том же образце.

После отжига исследуемых образцов при $T=550$ °С, помимо известного спектра от однозарядных парамагнитных центров (ПЦ) донорного типа, наблюдался спектр ПЦ, подобный по своим характеристикам спектрам от центров Si—NK [6], которые мы назвали центрами Si—5K. В данных образцах центры Si—5K образовывались в достаточной для регистрации методом ЭПР концентрации после отжига в течение ≈ 200 ч и их концентрация возра-

стала с увеличением длительности отжига. Отличием в образовании центров Si—5K от центров Si—NK [6] является то, что центры Si—NK образуются в процессе отжига образцов при $T \approx 650^\circ\text{C}$ длительностью $t \approx 50$ ч. Отметим, что при температурах $T = 450, 500^\circ\text{C}$ образование центров Si—5K не было обнаружено, а также не наблюдалось их образование в образцах кремния с большой концентрацией углерода $[C_s] = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 1 приведены спектры ЭПР центров, которые наблюдались в термообработанных при $T = 550^\circ\text{C}$ ($t = 400$ ч) кристаллах кремния с малым содержанием углерода. Из рисунка видно, что линии 2 и 4, соответствующие центрам Si—5K, имеют разную форму. Линия 2 имеет форму производной сигнала дисперсии, а линия 4 — производной сигнала поглощения. При смещении образца из магнитной компоненты СВЧ поля в электрическую интенсивность линий

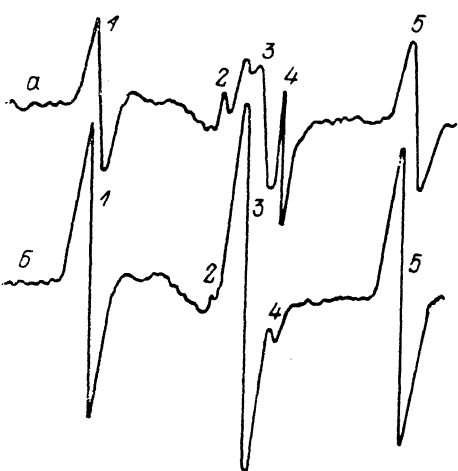


Рис. 1. Спектр ЭПР образца $n\text{-Si(P)}$, прошедшего отжиг при $T = 550^\circ\text{C}$ длительностью 400 ч.

a — без подсветки, b — с подсветкой (белым светом). 1, 5 — дублет фосфора; 2, 4 — центры Si—5K; 3 — однозарядных термодоноров. $T_{\text{изм}} = 15 \text{ K}$; $H \parallel [001]$; $\nu_{\text{СВЧ}} \approx 9.3 \text{ ГГц}$.

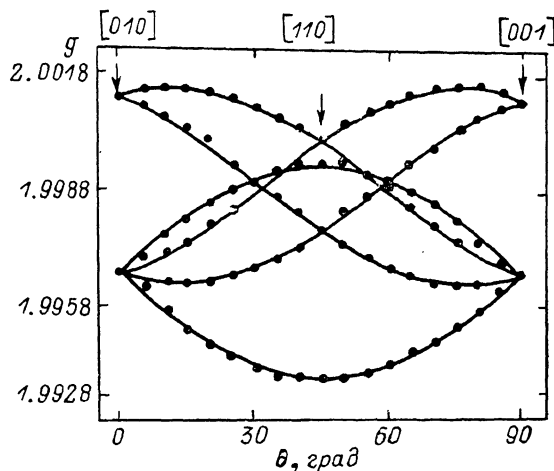


Рис. 2. Угловые зависимости резонансных полей линий центров Si—5K при вращении магнитного поля в плоскости (100).

Сплошные линии — теория, точки — эксперимент. θ — угол между осью [010] и внешним магнитным полем.

центров Si—5K возрастает, а интенсивность линий фосфора и термодоноров уменьшается. Интенсивность и форма линий центров Si—5K зависят от взаимной ориентации электрической компоненты СВ поля и внешнего магнитного поля относительно магнитных осей центров Si—5K. При оптической подсветке образцов интенсивность линий центров Si—5K (рис. 1, линии 2, 4) уменьшается, а фосфора (линии 1, 5) и термодоноров (линия 3) возрастает, причем такое изменение увеличивается с понижением температуры. Спектр центров Si—5K оптимально регистрируется при более низких мощностях СВЧ поля по сравнению с регистрацией спектров фосфора и термодоноров в том же образце.

Спектроскопические характеристики центров Si—5K (угловая зависимость интенсивности и формы линий), а также условия их записи свидетельствуют о том, что эти центры, как и центры Si—NK, изученные в [6], проявляют свойства спинового электродипольного резонанса.

На рис. 2 приведена угловая зависимость положения линий в спектре ЭПР центров Si—5K, которая описывается спин-гамильтонианом вида

$$\mathcal{H} = g\beta HS, \quad (1)$$

где g — тензор спектроскопического расщепления, β — магнетон Бора, H — внешнее магнитное поле, S — оператор электронного спина ($S = 1/2$). Из теоретического описания угловой зависимости спектров центров следует, что эти центры имеют C_s -симметрию. Эксперимент прекрасно описывается теоретиче-

линии (рис. 2, сплошные линии) с использованием параметров, приведенных в таблице.

Эксперименты с подсветкой при разных температурах на образцах n - и p -типа, а также данные холловских измерений свидетельствуют о том, что центры $\text{Si}-5K$ являются центрами акцепторного типа.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что длительновременные отжиги (до 400 ч) при $T < 550^\circ\text{C}$ кислородосодержащего

Главные значения
и направляющие косинусов главных осей
 g -тензора центров $\text{Si}-5K$

кристалла кремния, выращенного по методу Чохральского, приводят лишь к образованию различных типов (однозарядных и двухзарядных) термодоноров. В результате длительновременных ($t \geq 200$ ч) отжигов таких кристаллов при $T=550^\circ\text{C}$ наряду с различными термодонорами образуются центры акцепторного типа ($\text{Si}-5K$). Установлено, что центры $\text{Si}-5K$ имеют симметрию

	l	m	n
$g_1=1.9989$	0.5731	0.5731	-0.5858
$g_2=1.9939$	0.6902	0.6902	-0.2177
$g_3=2.0017$	0.2265	0.2265	0.9472

Примечание. Точность определения значений g -тензора $\pm 2 \cdot 10^{-4}$.

C_s , g -факторы: $g_1=1.9989$, $g_2=1.9939$, $g_3=2.0017$ и проявляют свойства электродипольного резонанса. При увеличении температуры отжига до $T=650^\circ\text{C}$ наблюдается образование целого набора акцепторных центров ($\text{Si}-NK$), которые по своим характеристикам (симметрия центра, глубина залегания уровня и термостабильность) подобны центрам $\text{Si}-5K$. Поэтому, по всей видимости, центры $\text{Si}-5K$ аналогично центрам $\text{Si}-NK$ [6] имеют прямую связь с дислокационными диполями, которые образуются в кислородосодержащих кристаллах кремния в результате длительных отжигов при $T \geq 550^\circ\text{C}$.

Полученные результаты свидетельствуют также о том, что на процесс образования акцепторных центров типа $\text{Si}-NK$ влияют температура и длительность отжига, а также содержание кислорода и углерода в кристаллах кремния.

Список литературы

- [1] Rajot V., Compain H., Lerouille J., Clerjaud B. // Physica B+C. 1983. V. 117—118. N 1. P. 110—112.
- [2] Ткачев В. Д., Макаренко Л. Ф., Маркевич В. П., Мурин Л. И. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 3. С. 526—531.
- [3] Griffin J. A., Navarro H., Weber J., Genzel L., Borenstein J. T., Corbett J. W., Snyder L. C. // J. Phys. C. Sol. St. Phys. 1986. V. 19. N 5. P. L579—L584.
- [4] Бабич В. М., Баран Н. П., Ковальчук В. Б. // УФЖ. 1985. Т. 30. В. 9. С. 1405—1407.
- [5] Babich V. M., Baran N. P., Bugai A. A., Konchits A. A., Kovalchuk V. B., Maksimenko V. M., Shanina B. D. // Phys. St. Sol. (a). 1988. V. 109. N 2. P. 537—547.
- [6] Бабич В. М., Баран Н. П., Бугай А. А., Кончиц А. А., Шанина Б. Д. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. В. 8. С. 319—330.
- [7] Wörner R., Schirmer O. F. // Phys. Rev. B. 1986. V. 36. N 2. P. 1381—1383.
- [8] Reichel J., Reiche M., Zuber E. // Phys. St. Sol. (a). 1990. V. 118. N 1. P. 85—97.

Институт полупроводников АН УССР
Киев

Получена 26.07.1990
Принята к печати 10.09.1991