

УДК 621.315.592

Зависимость температуры отжига диуглерода в облученном n -Si от концентрации кислорода в кристалле

© Н.И. Бояркина, С.А. Смагулова*[†]Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия* Якутский государственный университет,
677891 Якутск, Россия

(Получена 24 апреля 2003 г. Принята к печати 15 мая 2003 г.)

Рассмотрена роль кислорода в механизме диссоциации комплекса диуглерода в n -Si на составляющие его компоненты. Предположено, что высвободившиеся межузельные атомы углерода C_i , мигрируя по кристаллу, вступают в реакции с углеродом в узлах решетки кремния C_s и межузельным кислородом O_i с образованием комплексов C_iC_s и C_iO_i соответственно. Решения системы уравнений, описывающей образование межузельных атомов углерода в процессе отжига диуглерода, показали, что эффективная константа скорости реакции отжига комплекса C_iC_s (G -центра) зависит от концентрации кислорода. Эта зависимость трактуется как зависимость энергии активации процесса отжига комплекса C_iC_s и, следовательно, энергии его диссоциации от концентрации кислорода. Получено более точное значение энергии диссоциации G -центра, равное 1.08 ± 0.03 эВ.

1. Введение

Эксперименты по отжигу комплекса C_iC_s (G -центра, или диуглерода) в n -Si (см., например, [1,2]) показали, что температура отжига этого центра зависит от концентрации кислорода в кристалле. В тигельном кремнии G -центр отжигается при более низкой температуре, чем в зонном.

Значение энергии диссоциации комплекса C_iC_s $E_{C_iC_s} = 1.10 \pm 0.05$ эВ, полученное в работе [3], было определено из сопоставления результатов расчета кинетики отжига этого комплекса с экспериментальными данными [1,4] изохронного отжига облученного n -Si. В расчете предполагалось, что реакция отжига комплекса C_iC_s идет по схеме развала этого центра на составляющие его компоненты с последующей миграцией высвободившегося межузельного атома углерода C_i по кристаллу. Участие кислорода в этой реакции не было учтено.

Цель данной работы — расчет кинетики отжига комплекса C_iC_s с учетом влияния кислорода на эффективность прохождения реакции развала этого центра.

2. Участие кислорода в реакции развала комплекса C_iC_s (G -центра)

Межузельные атомы углерода, высвободившиеся при развале G -центра, мигрируя, вступают в реакции захвата их межузельным кислородом O_i с формированием центров C_iO_i [6], а также перезахвата углеродом в узлах решетки Si (узловым углеродом C_s) с образованием комплексов C_iC_s [5]. Захват атомов C_i атомами узлового углерода C_s с образованием новых комплексов C_iC_s

приводит к увеличению времени их развала [2], что равносильно увеличению энергии активации отжига этих центров.

Запишем систему уравнений, описывающую изменение концентраций атомов межузельного углерода C_i и G -центров в процессе отжига:

$$\begin{cases} \frac{dN_G}{dt} = -v_G N_G + k_{C_iC_s} N_{C_i} N_{C_s}, \\ \frac{dN_{C_i}}{dt} = v_G N_G - k_{C_iC_s} N_{C_i} N_{C_s} - k_{C_iO_i} N_{C_i} N_{O_i}, \end{cases} \quad (1)$$

где N_G , N_{C_i} , N_{C_s} , N_{O_i} — концентрации G -центров, атомов межузельного C_i и узлового углерода C_s , межузельного кислорода O_i ; v_G — константа скорости реакции распада G -центра; $k_{C_iC_s}$, $k_{C_iO_i}$ — вероятности захвата межузельного атома углерода атомами узлового углерода и межузельного кислорода соответственно.

Эксперименты по изохронному отжигу межузельных атомов углерода и комплексов C_iC_s в n -Si, облученном γ -квантами ^{60}Co [1], показали, что концентрация межузельных атомов углерода становится пренебрежимо малой ($\leq 10^{12} \text{ см}^{-3}$) уже при температурах, меньших температуры отжига комплекса C_iC_s — 310 К для тигельного кремния и 380 К для зонного. Поэтому полагаем, что при отжиге G -центра концентрация межузельных атомов углерода стабильна, т. е.

$$\frac{dN_{C_i}}{dt} = 0. \quad (2)$$

В результате решения системы уравнений (1) получим

$$N_{C_i} = \frac{v_G N_G}{k_{C_iC_s} N_{C_s} \left(1 + \frac{k_{C_iO_i} N_{O_i}}{k_{C_iC_s} N_{C_s}} \right)}, \quad (3)$$

$$\frac{dN_G}{dt} = -v_G N_G \frac{k_{C_iO_i} N_{O_i} / k_{C_iC_s} N_{C_s}}{1 + k_{C_iO_i} N_{O_i} / k_{C_iC_s} N_{C_s}}. \quad (4)$$

[†] E-mail: smagulova@mail.ru

В работе [5] установлено, что вероятность захвата межзельного атома углерода кислородом примерно в 3 раза выше, чем узловым углеродом, т. е.

$$\frac{k_{C_iO_i}}{k_{C_iC_s}} \approx 3. \quad (5)$$

В результате получаем следующее уравнение, описывающее отжиг G -центров:

$$\frac{dN_G}{dt} = -v_G N_G \frac{3N_{O_i}/N_{C_s}}{1 + 3N_{O_i}/N_{C_s}}. \quad (6)$$

Видно, что эффективная константа скорости реакции развала G -центра зависит от концентрации кислорода:

$$v_G^{\text{eff}} = v_G \frac{3N_{O_i}/N_{C_s}}{1 + 3N_{O_i}/N_{C_s}}. \quad (7)$$

3. Обсуждение результатов расчета

Концентрация атомов узлового углерода как в зонном кремнии Si (FZ), так и в тигельном $N_{C_s} = (1-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. В кремнии, выращенном по методу Чохральского Si (Cz), концентрация межзельного кислорода составляет $N_{O_i(\text{Cz})} \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$, т. е. отношение $N_{O_i(\text{Cz})}/N_{C_s} \gg 1$, а концентрация атомов межзельного углерода определяется как

$$N_{C_i(\text{Cz})} = \frac{v_G N_G}{k_{C_iO_i} N_{O_i(\text{Cz})}}. \quad (8)$$

Для зонного кремния Si (FZ) соответствующие соотношения имеют вид

$$N_{O_i(\text{FZ})} = (1-3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}, \quad N_{O_i(\text{FZ})}/N_{C_s} \approx 1,$$

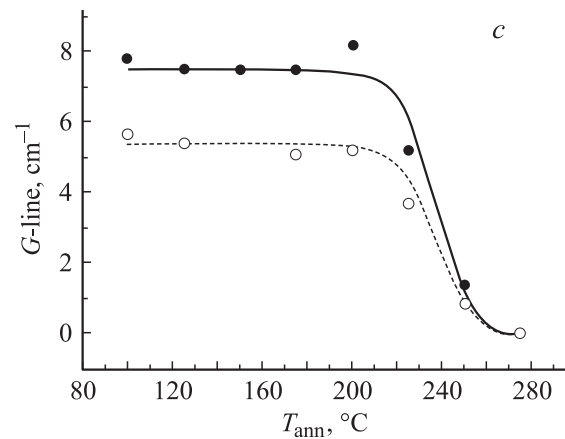
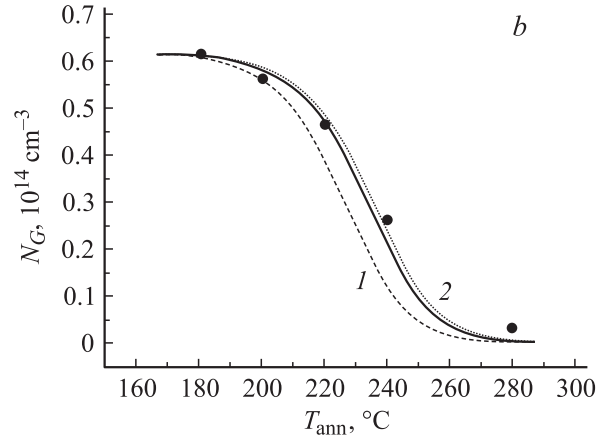
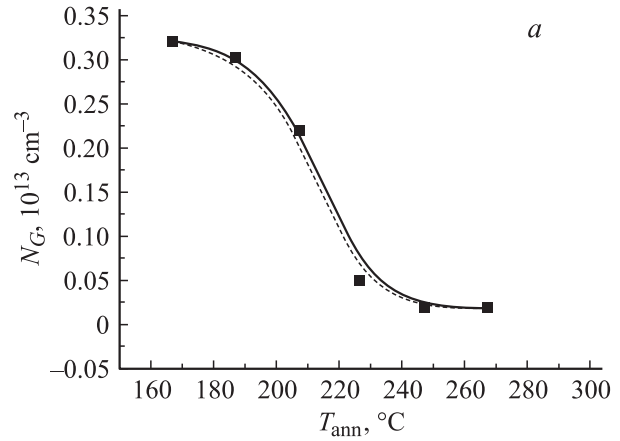
$$N_{C_i(\text{FZ})} = \frac{v_G N_G}{k_{C_iC_s} N_{C_s}}. \quad (9)$$

Отношение концентраций атомов межзельного углерода в зонном кремнии Si (FZ) и выращенном по методу Чохральского Si (Cz) составляет

$$\frac{N_{C_i(\text{Cz})}}{N_{C_i(\text{FZ})}} = \frac{k_{C_iC_s} N_{C_s}}{k_{C_iO_i} N_{O_i(\text{Cz})}} \ll 1. \quad (10)$$

В Si (Cz) концентрация атомов межзельного углерода невелика, и почти все они уходят на образование комплексов C_iO_i , кислорода при этом достаточно. В то же время в Si (FZ) межзельного углерода существенно больше и его хватает как на образование комплексов C_iO_i , так и на образование новых G -центров, что влечет за собой увеличение времени развала этих центров. В результате получается, что энергия активации отжига G -центров E_{aG} в зонном кремнии Si (FZ) больше, чем в Si (Cz).

Энергия активации процесса отжига G -центра (путем развала на составляющие его компоненты) E_{aG} складывается из энергии его диссоциации $E_{C_iC_s}$, энергии



Расчетные зависимости концентрации диуглерода от температуры изохронного отжига n -Si (a — Si (Cz); b, c — Si (FZ)), облученного γ -квантами (a, c) и быстрыми электронами (b). Значения энергии диссоциации G -центра, используемые при расчетах E_{aG} , эВ: a — 1.06; b — 1.11 (кривая 1), 1.15 (кривая 2); c — 1.08. Концентрация кислорода N_{O_i} , см^{-3} : a — $9 \cdot 10^{17}$, b — 10^{16} , c — $2 \cdot 10^{16}$. Точки — экспериментальные данные из работ: a — [4] (рис. 1), b — [4] (рис. 3, a), c — [2] (рис. 8).

перестройки электронной подсистемы кристалла $W_{C_iC_s}^{\text{el}}$ и энергии миграции высвободившегося межзельного атома углерода W_{C_i} [3]:

$$E_{aG} = E_{C_iC_s} + W_{C_iC_s}^{\text{el}} + W_{C_i}. \quad (11)$$

Изменение константы скорости реакции развала комплекса C_iC_s (G -центра), описываемое формулой (7), можно трактовать как изменение энергии активации этого процесса на величину δE_{aG} :

$$v_G^{\text{eff}} = v_G \exp\left(\frac{-\delta E_{aG}}{kT}\right). \quad (12)$$

Сравнивая (7) и (12), получим

$$\exp\left(\frac{-\delta E_{aG}}{kT}\right) = \frac{3N_{O_i}/N_{C_s}}{1 + 3N_{O_i}/N_{C_s}}, \quad (13)$$

откуда

$$\delta E_{aG} = kT \ln \frac{1 + 3N_{O_i}/N_{C_s}}{3N_{O_i}/N_{C_s}} = kT \ln\left(1 + \frac{N_{C_s}}{3N_{O_i}}\right). \quad (14)$$

Если $N_{O_i} \gg N_{C_s}$, как в Si (Cz), то эта добавка практически равна нулю. В кремнии же, выращенном методом зонной плавки, где $N_{O_i} \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $N_{C_i} \approx (1-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, получим $\delta E_{aG} \approx kT \ln 2.7 \approx 0.04 \text{ эВ}$ для температуры отжига $T \approx 500 \text{ К}$.

Поэтому для согласования расчетных (без учета влияния кислорода) и экспериментальных данных по кинетике отжига комплекса C_iO_i в зонном кремнии требовалось полагать значение энергии диссоциации этого центра больше, чем для тигельного кремния [3]. Разброс в значениях энергии диссоциации $E_{C_iC_s}$, полученный из сопоставления расчета с экспериментом, составил 1.05–1.15 эВ. Очевидно, что верхняя граница этого интервала „обязана“ своим значением бескислородному кремнию, где $N_{O_i} = (1-3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При учете влияния кислорода на отжиг комплекса C_iO_i эту границу надо уменьшить на величину $\delta E_{aG} = 0.04 \text{ эВ}$. В результате получим следующий интервал для определения энергии диссоциации комплекса C_iO_i : 1.05–1.11 эВ. Другими словами, величину этой энергии определим как $E_{C_iC_s} = 1.08 \pm 0.3 \text{ эВ}$.

На рисунке, *a, b* приведены расчетные зависимости концентрации G -центров от температуры изохронного отжига (T_{ann}) облученного *n*-Si, полученные при решении уравнения (4). Величина константы скорости реакции v_G вычислялась, согласно выражению (6) из работы [3], следующим образом:

$$v_G = v_{0C_iC_s} \exp \frac{-E_{C_iC_s} - W_{C_iC_s}^{\text{el}} - W_{C_i}}{kT}. \quad (15)$$

Значения энергии диссоциации $E_{C_iC_s}$ принимались равными: 1.06 эВ (рисунок, *a*), 1.11 эВ (рисунок, *b*) — сплошные кривые и 1.08 эВ (рисунок, *c*) — обе кривые. На рисунке, *a* приведены данные для Si (Cz), на рисунках *b* и *c* — для Si (FZ).

Расчетные зависимости концентрации G -центров от температуры изохронного отжига, полученные без учета влияния кислорода на отжиг этих центров, представлены пунктирными линиями: $E_{C_iC_s} = 1.06 \text{ эВ}$ (рисунок, *a*),

$E_{C_iC_s} = 1.11$ и 1.15 эВ (рисунок, *b*, нижняя и верхняя кривые соответственно).

Точками представлены экспериментальные данные, полученные при отжиге *n*-Si, облученного γ -квантами ^{60}Co [4,2] (рисунок, *a, c*) и быстрыми электронами [4] (рисунок, *b*).

4. Заключение

Зависимости температуры отжига диуглерода (G -центра) в *n*-Si от концентрации кислорода в кристалле объяснены участием кислорода в реакции захвата межузельного атома углерода, высвободившегося при распаде этого центра. Получено более точное значение величины энергии диссоциации G -центра (комплекса C_iC_s) $E_{C_iC_s} = 1.08 \pm 0.3 \text{ эВ}$.

Авторы благодарят И.В. Антонову и Л.С. Смирнова за интерес к работе и плодотворные дискуссии.

Список литературы

- [1] L.I. Murin. Phys. St. Sol. (a), **93**, К 147 (1986).
- [2] G. Davies, T.K. Kwok, T. Reade. Phys. Rev. B, **44**, 12 146 (1991).
- [3] Н.И. Бояркина, С.А. Смагулова, А.А. Артемьев. ФТП, **36**, 907 (2002).
- [4] И.Ф. Медведева, Л.Ф. Макаренко, В.П. Маркевич, Л.И. Мурун. Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук, № 3, 19 (1991).
- [5] T.K. Kwok. Phys. Rev. B, **51**, 17 188 (1995).
- [6] В.П. Маркевич, Л.И. Мурун. ФТП, **22**, 911 (1988).

Редактор Т.А. Полянская

Dependence of the dicarbon annealing temperature in *n*-silicon on oxygen concentration in crystal

*N.I. Boyarkina, S.A. Smaglyova**

Institute of Physics of Semiconductors,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

* Yakutsk State University,
677891 Yakutsk, Russia

Abstract The role of oxygen in the breakup of the dicarbon center reaction on the composition components is considered. It has been suggested that released interstitial carbon atoms react with the substitutional carbon and interstitial oxygen atoms forming accordingly C_iC_s and C_iO_i complexes. The solution of the system of equations has shown that the effective reaction constant of the G center annealing depends on the oxygen concentration. This dependence is regarded as the dependence of the C_iC_s complex (G center) annealing activation energy and, therefore, the dissociation energy is a function of the oxygen concentration. A more accurate value of the G center dissociation energy, $E_{C_iC_s} = 1.08 \pm 0.3 \text{ eV}$, was found.