

УДК 621.315.592

О МЕХАНИЗМЕ ПОДАВЛЕНИЯ ГЕНЕРАЦИИ ТЕРМОДОНОРОВ В КРЕМНИИ ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ УГЛЕРОДА

Л. И. Мурин, В. П. Маркевич

Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Беларуси,
220726, Минск, Беларусь
(Получена 21.04.1992. Принята к печати 27.05.1992)

Исследована начальная кинетика образования термодоноров (ТД) в кристаллах Si(O) и Si(O, C), ($N_O = 8 \cdot 10^{17}$, $N_C = 2.5 \cdot 10^{17}$ см⁻³) при $T = 375$ °С. Установлено, что присутствие примесных атомов углерода не оказывает существенного влияния как на концентрацию подвижных частиц, последовательно формирующих серию двухзарядных ТД, так и на константы скоростей прямых реакций для первых типов ТД. Снижение начальной скорости генерации ТД в кристаллах Si(O, C) обусловлено главным образом уменьшением стационарной концентрации центров зарождения ТД вследствие возрастания констант скоростей их диссоциации и (или) трансформации в другие электрически неактивные центры.

Введение. Снижение эффективности генерации термодоноров (ТД) в кристаллах Si(O), легированных углеродом, является хорошо известным фактом [1-8]. Этот эффект становится заметным при концентрации углерода $N_C \sim 5 \cdot 10^{16}$ см⁻³, а при $N_C \geq 5 \cdot 10^{17}$ см⁻³ образования ТД практически не происходит. В литературе высказывались различные предположения о механизме влияния примесных атомов С на процесс генерации ТД. Авторы [9-11] полагают, что в генерации ТД участвуют собственные межузельные атомы кремния (I_{Si}). Поскольку углерод замещения (C_s) является эффективной ловушкой для I_{Si} , то наличие C_s в высоких концентрациях снижает квазистационарную концентрацию I_{Si} , подавляя тем самым генерацию ТД. Авторы [4-7] считают, что подавление генерации ТД в кристаллах Si(O, C) обусловлено конкурирующим процессом взаимодействия атомов кислорода и углерода (уходом части атомов О на образование комплексов CO_n). В работах [2, 12] не исключается также, что углерод замещения вследствие малости его ковалентного радиуса (r_C) по сравнению с r_{Si} ($r_C = 0.77$ Å, $r_{Si} = 1.17$ Å) компенсирует решеточные напряжения, создаваемые межузельным кислородом, и тем самым снижает движущую силу формирования ТД. Очевидно, что при реализации того или иного механизма кинетика накопления ТД будет существенно различаться. В первых двух случаях наличие C_s должно приводить к снижению концентрации подвижных частиц, последовательно формирующих серию двухзарядных ТД. В третьем случае можно ожидать изменения констант скоростей образования (диссоциации) ТД. С целью экспериментальной проверки вышеизложенных модельных представлений о механизмах влияния углерода на образование термодоноров в настоящей работе были проведены детальные исследования особенностей начальной кинетики генерации ТД в кристаллах Si(O, C).

Исследовались две группы кристаллов n -Si ($N_p = (6 \div 7) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$), полученных методом Чохральского, с примерно одинаковым содержанием кислорода [$N_O = (8.0 \div 8.2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$]. Содержание углерода в образцах первой группы составляло $2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, в образцах второй группы (контрольных) не превышало $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Концентрации углерода и кислорода определялись по интенсивности соответствующих полос ИК поглощения с использованием градуировочных коэффициентов $3.14 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ [13] и $1.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ для O и C соответственно. Предварительные термообработки при $T = 650^\circ \text{C}$ в течение 30 мин и термообработки при $T = 375^\circ \text{C}$ длительностью до 300 ч проводились на воздухе. Концентрации термодоноров определялись из температурных (77—400 К) зависимостей концентрации носителей заряда. Поскольку ТД, образующиеся на начальных этапах термообработки, являются бистабильными и обуславливают высокую фоточувствительность материала, то для определения их концентрации температурные зависимости концентрации носителей заряда измерялись как в условиях слабой внешней подсветки, так и при полной светоизоляции исследуемых образцов [14].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Анализ температурных зависимостей концентрации носителей заряда для исходных кристаллов показал, что и в кристаллах Si(O), и в кристаллах Si(O, C) содержались «ростовые» ТД, т. е. ТД, образовавшиеся в процессе охлаждения выращиваемых слитков. Их содержание определялось по концентрации второго донорного уровня ТД $E (+/++) \approx E_c - 0.15 \text{ эВ}$ и составляло $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ для кристаллов Si(O) и Si(O, C) соответственно. В связи с этим для стандартизации начальных условий эксперимента все исследуемые образцы были подвергнуты 30-минутной предварительной термообработке при 650°C , которая, как известно, приводит к отжигу как «ростовых» ТД, так и «ростовых» центров зарождения ТД [15, 16].

На рис. 1, а показано изменение суммарной концентрации ТД в кристаллах Si(O) и Si(O, C) в процессе последующей термообработки при $T = 375^\circ \text{C}$. На рис. 1, б показаны зависимости скорости введения ТД от времени термообработки для этих же кристаллов (скорость введения ТД определялась путем обычного численного дифференцирования). На рис. 1, с приведена также зависимость концентрации бистабильных ТД-2 (β -центров [14, 17])¹ от времени термообработки.

Из приведенных данных видно, что характер изменения в процессе термообработки величин dN_{TD}/dt и N_2 в кристаллах Si(O) и Si(O, C) одинаков; наблюдается их монотонное увеличение с последующим выходом на максимальные (стационарные) значения. Однако сами величины $(dN_{TD}/dt)^{st}$ и N_2^{st} в кристаллах Si(O, C) существенно снижены по сравнению с Si(O), причем заметно снижены и характеристические времена достижения этих значений.

Ранее нами было показано [15], что на начальных стадиях формирования ТД, т. е. когда суммарная концентрация ТД не превышает 10% от ее максимальной величины, в кристаллах Si(O) с $N_O \gg 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $T \gg 430^\circ \text{C}$ вероятности диссоциации термодоноров или их трансформации в электрически неактивные комплексы незначительны. Поскольку формирование всего семейства ТД- n ($n \gg 12$ [12, 15]) происходит путем последовательного присоединения подвижных

¹ Концентрации бистабильных ТД-1 (α -центров) в кристаллах Si(O, C) были $\ll 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ и контролировать с достаточной степенью точности кинетику их накопления не представлялось возможным. Определение концентрации бистабильных ТД-3 (γ -центров) в исследуемых кристаллах было также затруднено вследствие необходимости очень длительных темновых выдержек для достижения равновесного заполнения уровней этих дефектов [14, 17].

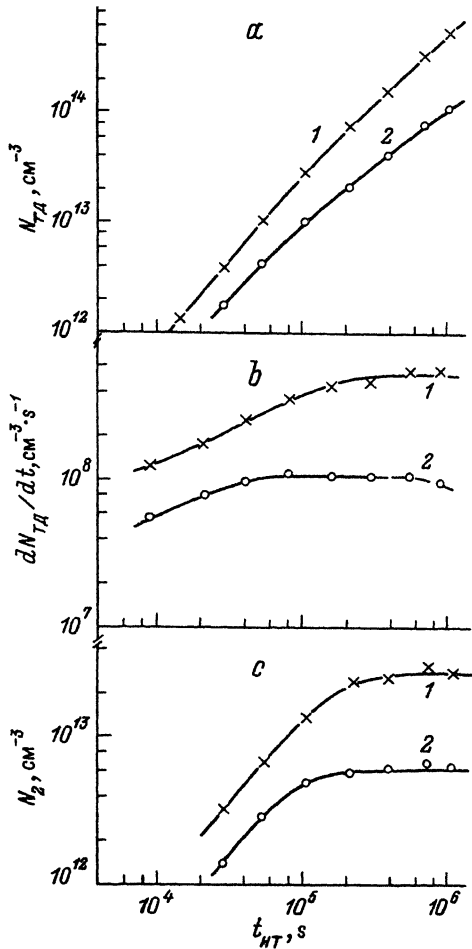


Рис. 1. Зависимости суммарной концентрации термодоноров (а), скорости их генерации (б) и концентрации ТД-2 (с) от времени термообработки при $T = 375^\circ\text{C}$ для кристаллов Si(O) (1) и Si(O, C) (2).

частиц одной и той же природы, то при выполнении вышеуказанных условий суммарная скорость генерации ТД последующих типов прямо пропорциональна концентрации ТД предыдущего типа, т. е.

$$\sum_{m > n+1} \frac{dN_m}{dt} = k_n N_{mp} N_n, \quad (1)$$

а суммарная скорость генерации ТД всех типов определяется скоростью трансформации центров зарождения в ТД-1, т. е.

$$\frac{dN_{TD}}{dt} = k_{nc} N_{mp} N_{nc}. \quad (2)$$

В выражениях (1), (2) N_{mp} и N_{nc} — концентрации подвижных частиц и центров зарождения ТД, N_n и N_m — концентрации ТД- n и ТД- m , k_{nc} и k_n — константы скоростей трансформации центров зарождения в ТД-1 и ТД- n в ТД- $(n+1)$.

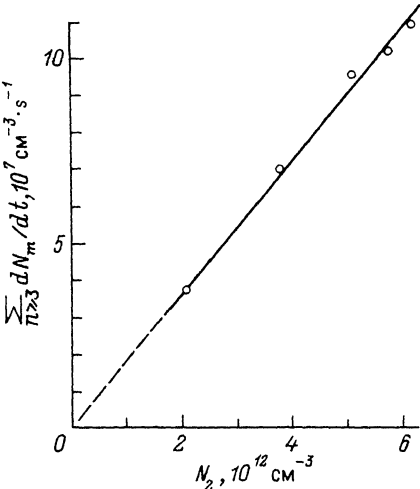


Рис. 2. Зависимость суммарной скорости генерации ТД- m ($m \geq 3$) от концентрации ТД-2 в кристаллах Si(O, C).

Определенные на основе уравнения (1) значения величин $k_2 N_{mp}$ в кристаллах Si(O) и Si(O, C) для различных времен термообработки приведены на рис. 3. Наблюдающееся совпадение величин $k_2 N_{mp}$ для обоих типов кристаллов позволяет сделать важный вывод о том, что наличие углерода не оказывает существенного влияния как на константы скоростей прямых реакций, так и на концентрацию подвижных частиц. Следовательно, механизмы подавления генерации ТД в кристаллах Si(O, C), предложенные в [4-7, 9-11], в действительности не реализуются.

Изложенные выше результаты свидетельствуют также о том, что вероятности обратных реакций для ТД первых типов в исследуемых кристаллах Si(O, C) как и в кристаллах Si(O) при $T = 375^\circ \text{C}$ незначительны. Следовательно, согласно уравнению (2), снижение эффективности генерации ТД в углеродосодержащих кристаллах связано в первую очередь с изменением концентрации центров зарождения. Согласно [15, 16], центры зарождения образуются в той же области температур, что и термодоноры, и включают в свой состав по крайней мере три атома кислорода. Кинетика накопления центров зарождения в случае отсутствия диссоциации ТД описывается следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{dN_{nc}}{dt} = G - (k_{nc} N_{mp} + k_d + k_{tr}) N_{nc}, \quad (3)$$

где G — скорость генерации центров зарождения, k_d и k_{tr} — константы скоростей диссоциации и трансформации центров зарождения в другие (отличные от ТД) центры.

Интегрирование уравнения (3) приводит к следующему выражению для N_{nc} :

$$N_{nc} = N_{nc}^{st} \left[1 - \left(1 - \frac{N_{nc}^0}{N_{nc}^{st}} \right) \exp \left(- \frac{t}{\tau_{nc}} \right) \right], \quad (4)$$

² Значения $\sum_{m \geq 3} N_m$ определялись путем вычитания N_2 из суммарной концентрации ТД.

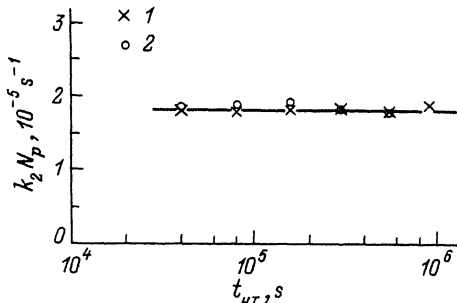


Рис. 3. Зависимости величины k_2N_p от времени термообработки при $T = 375^\circ\text{C}$ для кристаллов Si(O) (1) и Si(O, C) (2).

где $N_{nc}^{st} = G\tau_{nc}$, N_{nc}^0 — исходная (до термообработки) концентрация центров зарождения, $\tau_{nc} = (k_{nc}N_{mp} + k_d + k_{tr})^{-1}$ — характеристическое время достижения N_{nc}^{st} .

При подстановке уравнения (4) в уравнение (2) получаем выражение для суммарной скорости генерации ТД в виде

$$\frac{dN_{TD}}{dt} = \left(\frac{dN_{TD}}{dt}\right)^{st} \left[1 - \left(1 - \frac{N_{nc}^0}{N_{nc}^{st}} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{nc}}\right) \right], \quad (5)$$

где $(dN_{TD}/dt)^{st} = k_{nc}N_{mp}N_{nc}^{st}$.

Проведенный анализ показал, что уравнение (5) хорошо описывает экспериментальные зависимости dN_{TD}/dt от t_{HT} как в кристаллах Si(O), так и Si(O, C). Сплошные линии на рис. 1, а являются расчетными, значения соответствующих подгоночных параметров приведены в таблице. Заслуживает внимания тот факт, что с этими же значениями параметров τ_{nc} и N_{nc}^0/N_{nc}^{st} хорошо описываются и зависимости N_2 от t_{HT} (сплошные линии на рис. 1, с). Учитывая, что $\tau_1 \ll \tau_{nc}$ [15] 32 и $N_2^0 \ll N_2^{st}$, зависимости $N_2(t)$ аппроксимировались выражением [18]:

$$N_2 = N_2^{st} \left[1 + \frac{\tau_2}{\tau_{nc} - \tau_2} \left(1 - \frac{\tau_{nc}}{\tau_2} \frac{N_{nc}^0}{N_{nc}^{st}} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) - \frac{\tau_{nc}}{\tau_{nc} - \tau_2} \left(1 - \frac{N_{nc}^0}{N_{nc}^{st}} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{nc}}\right) \right], \quad (6)$$

где $\tau_2 = (k_2N_{mp})^{-1}$. Этот результат является дополнительным подтверждением корректности полученных значений τ_{nc} .

Как следует из данных, приведенных в таблице, характеристическое время достижения $(dN_{TD}/dt)^{st}$, т. е. τ_{nc} , в кристаллах Si, (O, C) примерно в 5 раз ниже, чем в безуглеродном кремнии, что фактически соответствует уменьшению величин $(dN_{TD}/dt)^{st}$ и, согласно уравнениям (2) — (5), $N_{nc}^{st} = G\tau_{nc}$. Такое совпадение изменения величин N_{nc}^{st} и τ_{nc} свидетельствует о том, что снижение эффективности образования центров зарождения и ТД в кристаллах Si(O, C) связано в первую очередь с уменьшением τ_{nc} , а не с изменением скорости генерации центров зарождения G . Поскольку, как показано выше, наличие углерода не оказывает существенного влияния на концентрацию подвижных частиц и на константы скоростей прямых реакций, то можно заключить, что уменьшение $\tau_{nc} = (k_{nc}N_{mp} +$

³ Другими словами, зависимость концентрации ТД-1 от времени термообработки практически совпадает с зависимостью $N_{nc}(t)$.

Значения погонных параметров при расчете зависимости dN_{TD}/dt и N_2 от времени термообработки при 375 °C

Материал	$(dN_{TD}/dt)^{st}$, см ⁻³ /с ⁻¹	N_{nc}^0/N_{nc}^{st}	τ_{nc} , с	N_2^{st} , см ⁻³	$\tau_2 = (k_2 N_{mp})^{-1}$, с
Si (O)	$5.2 \cdot 10^8$	0.15	$9.0 \cdot 10^4$	$2.7 \cdot 10^{13}$	$5.5 \cdot 10^4$
Si (O, C)	$1.07 \cdot 10^8$	0.18	$2.0 \cdot 10^4$	$6.0 \cdot 10^{12}$	$5.5 \cdot 10^4$

+ $k_d + k_{tr}$)⁻¹ обусловлено возрастанием констант скоростей диссоциации k_d и (или) трансформации k_{tr} центров зарождения в другие электрически неактивные комплексы.

Проведенные нами предварительные исследования кинетики накопления ТД в кристаллах Si(O, C) при более высоких температурах термообработки показывают, что наличие углерода приводит также и к возрастанию констант скоростей диссоциации ТД и их трансформации в электрически неактивные комплексы, что наглядно проявляется в уменьшении характеристического времени достижения N_{TD}^{max} (см. также [6]). Эти результаты хорошо согласуются с данными [8]. Авторы [8] исследовали быстрый термический («ламповый») отжиг ТД в кристаллах Si с различным содержанием углерода и обнаружили существенное снижение температуры исчезновения ТД с ростом содержания углерода. Этот факт также свидетельствует об увеличении в кристаллах Si(O, C) констант скоростей диссоциации ТД и (или) их трансформации в электрически неактивные комплексы.

Возрастание величин k_d и k_{tr} для центров зарождения и ТД в кристаллах Si(O, C) естественно связывать с влиянием полей внутренних упругих напряжений, создаваемых C_s , на величину потенциальных барьеров, лимитирующих скорости обратных реакций. Как известно [19, 20], наличие таких полей, возникающих вследствие различия ковалентных радиусов изovalентной примеси и атомов матрицы, может оказывать существенное влияние как на энергетические характеристики дефектов, так и на процессы их образования и отжига.

В заключение отметим, что легирование кремния другой изovalентной примесью — германием также приводит к подавлению генерации термодоноров. Однако в этом случае, как показано в [21], снижение эффективности генерации ТД при начальных временах термообработки обусловлено уменьшением констант скоростей прямых реакций вследствие увеличения барьеров комплексообразования. Различное влияние германия и углерода на константы скоростей прямых и обратных реакций связано, по-видимому, с различным типом деформаций (растяжение, сжатие), создаваемых атомами Ge и C в решетке Si ($r_{Ge} > r_{Si}$, $r_C < r_{Si}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] A. R. Bean, R. C. Newman. J. Phys. Chem. Sol., 33, 255 (1972).
- [2] D. Helmreich, E. Sirtl. Semiconductor Silicon 1977 (ed. by H. R. Huff, E. Sirtl). Princeton, 626 (1977).
- [3] J. Lerouelle. Phys. St. Sol., A67, 177 (1981).
- [4] Ю. М. Бабицкий, П. М. Гринштейн, М. А. Ильин, М. Г. Мильвидский, Е. В. Орлова, Н. С. Рытова. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 21, 744 (1985).
- [5] Ю. М. Бабицкий, Н. И. Горбачева, П. М. Гринштейн, М. А. Ильин, В. П. Кузнецов, М. Г. Мильвидский, Б. М. Туровский. ФТП, 22, 307 (1988).
- [6] P. Gaworzewski, E. Hild. Phys. St. Sol., A92, 129 (1985).
- [7] P. Gaworzewski, E. Hild. Phys. St. Sol., A94, K33 (1986).
- [8] S. Hahn, M. Arst, K. N. Ritz, S. Shatas, H. J. Stein, Z. U. Rek, W. A. Tiller. J. Appl. Phys., 64, 849 (1988).
- [9] R. C. Newman. J. Phys. C, 18, L967 (1985).
- [10] D. Mathiot. Appl. Phys. Lett., 51, 904 (1987).
- [11] W. Wijarankula. J. Appl. Phys., 67, 7624 (1990).

- [12] P. Wagner, J. Hage. Appl. Phys., A49, 123 (1989).
- [13] A. Baghdadi, W. M. Bullis, M. C. Croarkin, Li Yue-zhen, R. I. Seace, R. W. Series, P. Stallhofer, M. Watanabe. J. Electrochem. Soc., 136, 2015 (1989).
- [14] Л. Ф. Макаренко, В. П. Маркевич, Л. И. Мурин. ФТП, 19, 1935 (1985).
- [15] L. I. Murin, V. P. Markevich. Defect Control in Semiconductors (ed. by K. Sumino). Amsterdam, 199 (1990).
- [16] В. П. Маркевич, Л. И. Мурин. ФТП, 25, 262 (1991).
- [17] L. I. Murin, L. F. Makarenko, V. P. Markevich. Defects in Crystals (ed. by E. Mizera), 262 (1988).
- [18] Y. Kamiura, F. Hashimoto, K. Endo. J. Appl. Phys., 67, 2478 (1987).
- [19] L. I. Khirunenko, V. E. Kustov, V. I. Shakhovtsov. Defect Control in Semiconductors (ed. by K. Sumino), 383 (1990).
- [20] G. Davies, T. K. Kwok, T. Reade. Defects in Semiconductors 16 Mater. Sci. Forum. 83-87, 315 (1991).
- [21] Д. И. Бринкевич, В. П. Маркевич, Л. И. Мурин, В. В. Петров. ФТП, 26, 682 (1992).

Редактор В. В. Чалдышев
