

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА НАКОПЛЕНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В *p*-КРЕМНИИ

Л. А. Казакевич, В. И. Кузнецов, П. Ф. Лугаков, А. Р. Салманов

Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко,  
220064, Минск, Беларусь  
(Получена 28.05.1992. Принята к печати 28.09.1992)

Изучено накопление радиационных дефектов в полученном по методу Чохральского *p*-кремнии ( $\rho = 3 \div 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ), легированном титаном, цирконием или гафнием. Экспериментальные результаты получены из холловских измерений и анализа температурных и инжекционных зависимостей времени жизни носителей заряда. Показано, что наличие в решетке кремния примесей переходных металлов IV группы приводит к изменению эффективности введения при облучении  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  кислородо- и углеродосодержащих комплексов и скорости удаления бора из узлов. Результаты объясняются с учетом влияния полей упругих напряжений, создаваемых скоплениями атомов переходных металлов, на пространственное распределение по кристаллу фоновых примесей кислорода и углерода и миграцию подвижных радиационных дефектов при облучении.

Примеси переходных металлов IV группы в кремнии имеют тенденцию к образованию мелких групп [1], а при их концентрации от  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  до предела растворимости ( $3.3 \div 5.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) происходит формирование примесных кластеров, которые могут оказывать влияние на протекание радиационных процессов, так как присутствие структурных нарушений (дислокации, границы раздела, примесно-дефектные скопления), создающих в кристаллической решетке поля упругих напряжений, приводит обычно к особенностям в накоплении и отжиге радиационных дефектов (РД) [2-4]. Целью данной работы было исследование процессов радиационного дефектообразования в легированном примесями переходных металлов кремнии.

Эксперименты выполнялись на *p*-Si, полученном по методу Чохральского, с содержанием бора  $N_B = (1 \div 7) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . При выращивании кристаллы до полностью легировались до концентраций  $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  титаном (Si(B, Ti)), цирконием (Si(B, Zr)) или гафнием (Si(B, Hf)). В качестве контрольных использовались легированные только бором образцы кремния (Si(B)) с близкими значениями удельного сопротивления. Концентрация фоновых примесей кислорода и углерода в этих материалах составляли соответственно  $(6 \div 9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и  $\leq 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . На различных этапах облучения  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  (температура облучения  $T_r \leq 50^\circ \text{C}$ ) выполнялись холловские измерения (температура измерения  $T_m = 80 \div 400 \text{ K}$ ), а также исследовались зависимости времени жизни носителей заряда (стационарная фотопроводимость, фотомагнитозлектрический эффект, модуляция проводимости в точечном контакте) от уровня их инжекции и температуры. Из этих данных рассчитывались при  $T_m = 300 \text{ K}$  коэффициенты радиационного изменения концентрации  $K_p = (\rho_0 - \rho_\Phi) / \Phi$  и времени жизни  $K_\tau = (\tau_\Phi^{-1} - \tau_0^{-1}) / \Phi$  носителей заряда ( $\rho_0$ ,  $\tau_0$  и  $\rho_\Phi$ ,  $\tau_\Phi$  — концентрация и время жизни носителей заряда соответственно до и после облучения интегральным потоком  $\Phi$ ). Отметим, что  $K_p$  и  $K_\tau$ , как известно [5], пропорциональны концентрации образующихся при облучении компенсирующих и рекомбинационных

| Материал   | $\rho$ , Ом·см | $N_B \cdot 10^{15}$ , см <sup>-3</sup> | $K_p \cdot 10^{-4}$ , см <sup>-1</sup> | $K_r \cdot 10^{-12}$<br>см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup> |
|------------|----------------|--|--|--|
| Si (B, Ti) | 18.0           | 1.2                                    | 1.4                                    | —  |
| Si (B)     | 20.5           | 1.0                                    | 1.1                                    | —  |
| Si (B, Ti) | 4.5            | 4.5                                    | 2.3                                    | —  |
| Si (B)     | 5.0            | 3.9                                    | 2.1                                    | —  |
| Si (B, Zr) | 14.0           | 1.5                                    | 1.0                                    | 2.5  |
| Si (B)     | 14.0           | 1.5                                    | 1.2                                    | 1.8  |
| Si (B, Hf) | 7.0            | 2.8                                    | 1.5                                    | 4.3  |
| Si (B)     | 6.5            | 3.0                                    | 1.6                                    | 3.1  |
| Si (B, Hf) | 3.3            | 6.5                                    | 2.1                                    | 5.2  |
| Si (B)     | 3.0            | 7.0                                    | 2.6                                    | 5.0  |

центров, а  $K_r$ , кроме того, зависит и от пространственного распределения РД [6] (равномерно распределенные по объему кристалла или локализованные в скоплениях, окруженных потенциальным барьером  $\Psi$  для носителей заряда).

Определенные для исследуемых и контрольных кристаллов коэффициенты  $K_p$  и  $K_r$  приведены в таблице. Как видно, наблюдается не только известная зависимость эффективности образования РД от удельного сопротивления (от концентрации бора), но также сказывается наличие атомов переходных металлов. При этом, как следует из результатов исследований,  $K_p$  и  $K_r$  практически не зависят от содержания титана, гафния или циркония при изменении их концентрации от  $1 \cdot 10^{18}$  до  $3 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>.

Анализ температурных зависимостей коэффициента Холла показывает, что наблюдаемое на опыте при облучении уменьшение концентрации носителей заряда обусловлено как удалением атомов бора из узлов, так и образованием компенсирующих РД с уровнем  $E_v + 0.35$  эВ. Выполненные эксперименты по кинетике накопления и отжига РД дают основание считать, что вытесненный из узлов бор при используемых режимах облучения практически полностью уходит на образование комплексов межузельный бор—межузельный кислород ( $B_i O_i$ ) с акцепторным энергетическим уровнем  $E_c - 0.26$  эВ, а уровень  $E_v + 0.35$  эВ связан с комплексами межузельный углерод—межузельный кислород ( $C_i O_i$ ) [7-9]. Это означает, что в исследуемых кристаллах  $p$ -Si основными компенсирующими центрами являются РД межузельного типа, тогда как вакансионные комплексы либо электрически нейтральны ( $A$ -центры), либо концентрация комплексов (углерод—кислород—дивакансия, дивакансия) мала по сравнению с  $C_i O_i$ .

На рис. 1 приведены зависимости скоростей образования  $\eta = N/\Phi$  комплексов  $B_i O_i$  и  $C_i O_i$  ( $N$  — концентрация дефектов) от концентрации атомов бора в узлах решетки  $N_{B_s}$ . При этом считалось, что  $\eta_{B_i O_i}$  совпадает со скоростью удаления атомов бора из узлов  $\eta_B = (N_{B_s}^0 - N_{B_s}^{\infty})/\Phi$  ( $N_{B_s}^0$ ,  $N_{B_s}^{\infty}$  — концентрации бора в узлах решетки до и после облучения), так как другие РД, содержащие бор (комплексы  $B_i B_s$ ,  $B_i C_s$ ), формируются преимущественно в процессе отжига при температурах выше  $100^\circ \text{C}$  [8, 9]. Как видно,  $\eta_{C_i O_i}$  и  $\eta_{B_i O_i}$  определяются наличием в кристаллах примесей титана, циркония и гафния, причем с уменьшением атомного номера (радиуса  $r$  [10]) легирующего элемента ( $r_{\text{Hf}} > r_{\text{Zr}} > r_{\text{Ti}}$ ) имеет место увеличение  $\eta_{C_i O_i}$  и уменьшение  $\eta_{B_i O_i}$ . Кроме того,  $\eta_{C_i O_i}$  довольно слабо зависит от содержания основной легирующей примеси, а  $\eta_{B_i O_i}$ , как и  $K_r$  (таблица), линейно увеличивается с ростом  $N_{B_s}$ . Это значит, что комплексы  $C_i O_i$  в данном случае не являются эффективными центрами рекомбинации носителей заряда, а изменение  $\tau$  при облучении обусловлено накоплением РД, в состав которых входит бор, т. е. комплексов  $B_i O_i$  с уровнем  $E_c - 0.26$  эВ.

В облученных кристаллах  $p$ -типа, содержащих высокую плотность введенных пластической деформацией дислокаций ( $N_D > 1 \cdot 10^6$  см<sup>-2</sup>), с ростом уровня инжекции  $\Delta p/p_0$  носителей заряда наблюдалось увеличение  $K_r$  [11]. Объяснялся

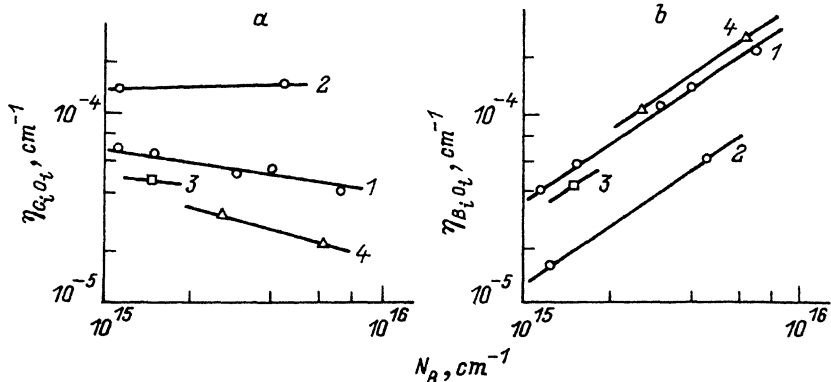


Рис. 1. Зависимости скоростей образования комплексов  $C_7O_1$  (a) и  $B_7O_1$  (b) от концентрации бора в кристаллах. Материал: 1 — Si(B); 2 — Si(B,Ti); 3 — Si(B,Zr); 4 — Si(B,Hf).

этот экспериментальный результат с учетом того, что при наличии дислокаций возникают потенциальные барьеры  $\Psi$  для основных и ямы для неосновных носителей заряда, в силу чего неравновесные электроны и дырки оказываются пространственно разделены, и скорость их рекомбинации на созданных облучением центрах, локализованных в примесно-дефектной атмосфере дислокаций, достаточно мала. При увеличении  $\Delta p/p_0$  происходит снижение  $\Psi$  и возрастает скорость рекомбинации носителей заряда, а также величина  $K_r$ . Аналогичный характер инъекционных зависимостей  $K_r$  имеет место и в  $p$ -кремнии, легированном примесями переходных металлов (рис. 2). Можно предположить, что здесь потенциальные барьеры создаются скоплениями заряженных комплексов  $C_7O_1$ , а рекомбинация носителей заряда осуществляется через акцепторный уровень комплексов  $B_7O_1$ . С уменьшением радиуса примесей переходных металлов увеличивается  $\eta_{C_7O_1}$  (рис. 1, a), что приводит к возрастанию плотности заряда и высоты барьера  $\Psi$ . По этой причине зависимость  $K_r$  от  $\Delta p/p_0$  в Si(B, Hf) должна быть более сильной, чем в Si(B, Zr), что действительно наблюдается на опыте (рис. 2, кривые 3 и 4).

Скопления электрически и рекомбинационно-активных РД образуются, по нашему мнению, вблизи кластеров примесей переходных металлов, создающих в кристаллической решетке поля упругих напряжений, величина которых определяется атомным радиусом примеси. Подобно тому, как это имеет место в кристаллах, легированных редкоземельными элементами [12], у кластеров титана, циркония и гафния под воздействием их полей упругих напряжений при выращивании может формироваться атмосфера, состоящая из фоновых примесей кислорода и углерода. В процессе облучения к примесным кластерам мигрируют подвижные РД, в частности, вытесненные из узлов межузельные атомы бора и углерода. Здесь они взаимодействуют с атомами кислорода с образованием комплексов  $C_7O_1$  и  $B_7O_1$ , в результате чего примесная атмосфера кластеров перестраивается в примесно-дефектную. С ростом атомного номера примесей переходных металлов увеличиваются напряжения, создаваемые кластерами, а атмосфера становится более насыщенной углеродом, который диффундирует в деформированную область кристалла, что приводит к компенсации возникших там напряжений и уменьшению доли растворенного углерода в матрице кристалла. Из-за этого при облучении возрастает эффективность взаимодействия собственных межузельных атомов с бором, что в итоге и приводит к наблюдаемому на опыте увеличению  $\eta_{B_7O_1}$  и уменьшению  $\eta_{C_7O_1}$ .

Таким образом, полученные результаты и их анализ позволяют сделать заключение, что образующиеся при облучении комплексы  $C_7O_1$  и  $B_7O_1$  накаплива-

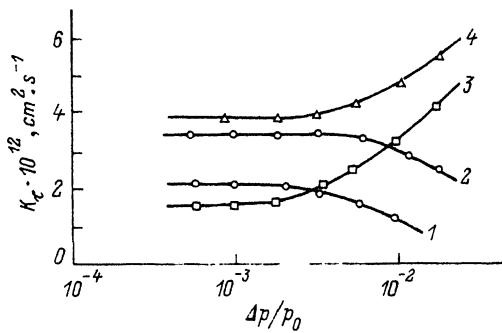


Рис. 2. Инжекционные зависимости коэффициентов радиационного изменения времени жизни носителей заряда. Материал: 1, 2 — Si(B); 3 — Si(B, Zr); 4 — Si(B, Hf).  $\rho$ , Ом·см: 1, 3 — 14.0; 2 — 6.5; 4 — 7.0.

ются преимущественно вблизи кластеров примесей титана, циркония или гафния, формируя их примесно-дефектную атмосферу. При этом скорость образования комплексов  $C_iO_i$  уменьшается, а комплексов  $V_iO_i$  увеличивается с ростом атомного радиуса примеси, что обусловлено пространственным перераспределением фоновых примесей и подвижных РД из-за изменения величины полей упругих напряжений, создаваемых кластерами переходных металлов.

Авторы благодарны В. К. Прокофьевой, любезно предоставившей легированные различными примесями образцы для исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Н. Т. Баграев, Л. С. Власенко, Ю. А. Карпов, Т. А. Ковалева. В сб.: Тез. докл. VI конф. по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок, т. 2, 181. Новосибирск (1982).
- [2] Э. Н. Вологдин, Г. А. Жукова, В. Н. Мордкович. ФТП, 6, 1306 (1972).
- [3] Л. А. Казакевич, П. Ф. Лугаков. ФТП, 14, 124 (1980).
- [4] Н. Н. Герасименко, В. Н. Мордкович. Поверхность, вып. 6, 5 (1987).
- [5] В. С. Вавилов. Действие излучений на полупроводники, 264. М. (1963).
- [6] Р. Ф. Коноплева, В. Л. Литвинов, Н. А. Ухин. Особенности радиационного повреждения полупроводников частицами высоких энергий, 174. М. (1971).
- [7] M. T. Asom, J. L. Benton, R. Sauer, L. C. Kimerling. Appl. Phys. Lett., 51, 256 (1987).
- [8] P. J. Drevinsky, C. E. Cafer, S. P. Tobin, J. C. Mikkelsen, L. C. Kimerling. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., v. 104, 167. Pittsburgh (1988).
- [9] P. J. Drevinsky, C. E. Cafer, L. C. Kimerling, J. L. Benton. Def. Contr. Semicond., 341. Amsterdam (1990).
- [10] Б. К. Вайнштейн, В. М. Фридкин, В. Л. Инденбом. Современная кристаллография, т. 2. Структура кристаллов, 7. М. (1979).
- [11] L. A. Kazakevich, P. F. Lugakov, I. M. Filippov. Phys. St. Sol. (a), 113, 307 (1987).
- [12] В. Б. Неймаш, М. Г. Соснин, В. И. Шаховцов, В. Л. Шиндич. ФТП, 15, 786 (1981).

Редактор Л. В. Шаронова