

## «НОВЫЕ ДОНОРЫ» В ТЕРМООБРАБОТАННОМ КРЕМНИИ С ИЗОЭЛЕКТРОННОЙ ПРИМЕСЬЮ ГЕРМАНИЯ

В. В. Емцев, Г. А. Оганесян, К. Шмальц<sup>1</sup>

Физико-технический институт им А. Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников, Франкфурт-Одер, ФРГ  
(Получена 13 июля 1993 г. Принята к печати 13 июля 1993 г.)

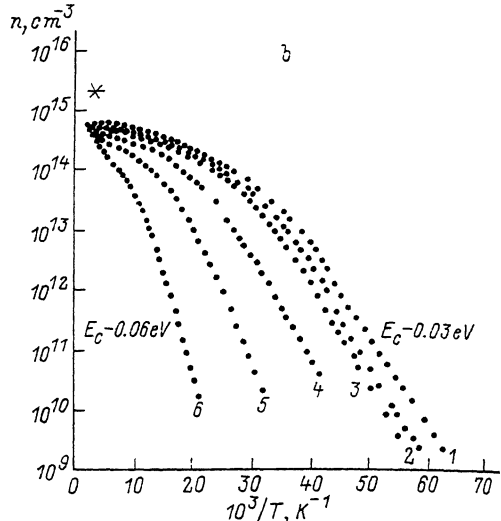
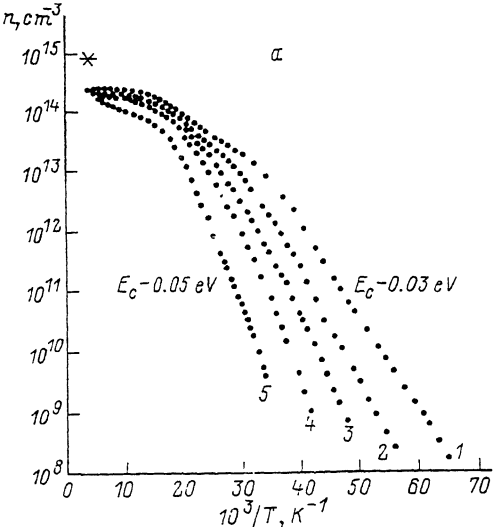
Исследованы процессы образования «новых доноров» при  $T = 600$  °С в кремнии, выращенном по методу Чохральского и легированном изоэлектронной примесью германия. Показано, что примесь германия сильно подавляет образование двойных термодоноров с уровнями  $E_c - 0.07$  и  $E_c - 0.15$  эВ. Образование других донорных центров с уровнями  $E_c - 0.03$  и  $E_c - 0.08$  эВ подавляются в меньшей степени. Концентрации этих донорных центров оказались существенно различными, и поэтому сделано заключение о том, что они принадлежат термодонорам различной природы.

Электрически неактивная изоэлектронная примесь германия в кремнии, присутствующая даже в относительно небольших концентрациях до ( $N_{Ge} \approx 10^{20}$  см<sup>-3</sup>), сильно влияет на процессы взаимодействия дефектов и примесей. Например, ее присутствие в концентрации выше, чем  $3 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, уменьшает скорость образования двойных донорных центров  $TDD$ , возникающих при распаде твердого раствора кислорода в кремнии Cz-Si, выращенном по методу Чохральского и подвергнутому термообработке при  $T = 450$  °С [1, 2]. Практический интерес вызывает вопрос о влиянии изоэлектронной примеси германия в кремнии на образование термодоноров при более высокой температуре термообработки ( $T \geq 600$  °С), когда возникают так называемые «новые доноры» [3]. В последнее время удалось показать, что квазинепрерывный энергетический спектр новых доноров в действительности составной и включает в себя несколько типов донорных центров [4-6]. В этой связи для более глубокого понимания природы термодоноров в Cz-Si интересно определить поведение отдельных компонентов новых доноров при наличии примеси германия. Температура термообработки Cz-Si(Ge) была выбрана  $T = 600$  °С; при такой температуре в составе новых доноров в обычном Cz-Si доминируют двойные донорные центры  $TDD$  с уровнями  $E_c - 0.07$  и  $E_c - 0.15$  эВ, а также термодоноры  $E_c - 0.03$  и  $E_c - 0.09$  эВ [5].

В качестве исходного материала использовался кремний  $n$ -типа, выращенный по методу Чохральского и легированный германием в расплаве. Концентрация кислорода и углерода, определенная по ИК поглощению, составляла  $9.2 \cdot 10^{17}$  и  $1.8 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> соответственно. Концентрация примеси германия оценивалась исходя из количества присадки в расплаве, и в нашем случае она была около  $2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>.

Термообработка образцов проводилась при  $T = 600$  °С в диффузионной печи в атмосфере сухого азота.

Температурные зависимости концентрации электронов  $n$  ( $T$ ) в исследуемом материале измерялись в диапазоне 20—300 К. Для того чтобы проследить за изменением состава новых доноров в ходе термообработки Cz-Si(Ge) мы исполь-



Температурная зависимость концентрации электронов в Cz-Si(Ge) после термообработки при  $T = 600$  °C в течение  $t = 66$  (а) и  $t = 100$  час (б), а также после гамма-облучения для компенсации мелких донорных состояний акцепторными уровнями А-центров. Концентрация электронов при комнатной температуре в термообработанном Cz-Si [7] показана звездочкой. а — расчетные концентрации донорных центров в термообработанном Cz-Si(Ge) (до гамма-облучения):  $N_D = 2.0 \cdot 10^{14}$ ,  $N_{0.03} = 7.5 \cdot 10^{13}$ ,  $N_{0.08} = 1.24 \times 10^{14}$  см $^{-3}$ . Концентрация компенсирующих акцепторов  $N_A = 1.8 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ . Доза гамма-облучения  $\Phi \cdot 10^{-17}$ , см $^{-2}$ : 1 — 0, 2 — 0.9, 3 — 1.7, 4 — 2.6, 5 — 5.2. б — расчетные концентрации донорных центров в термообработанном Cz-Si(Ge) (до гамма-облучения):  $N_D = 2.2 \cdot 10^{14}$ ,  $N_{0.03} = 2.7 \cdot 10^{14}$ ,  $N_{0.08} = 1.5 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ . Концентрация компенсирующих акцепторов  $N_A = 1.0 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ . Доза гамма-облучения  $\Phi \cdot 10^{-17}$ , см $^{-2}$ : 1 — 0, 2 — 0.9, 3 — 1.7, 4 — 6.0, 5 — 11, 6 — 18.

зовали компенсацию мелких донорных состояний акцепторными уровнями А-центров  $E_A = E_c - 0.18$  эВ (комплексы вакансии — атом кислорода), образующихся при гамма-облучении образцов после термообработки. Облучение проводилось на гамма-установке  $^{60}\text{Co}$  при комнатной температуре. Мощность дозы гамма-облучения составляла  $1.3 \cdot 10^{13}$  см $^{-2}$ с $^{-1}$ . Подобная процедура успешно применялась нами ранее для определения состава новых доноров в Cz-Si [4–7]. Анализ кривых  $n(T)$  во всех случаях проводился на основе соответствующих уравнений электронейтральности, позволяющих получить информацию о наличии и концентрациях донорных центров в верхней половине запрещенной зоны (см., например, [8]).

Анализ температурных зависимостей  $n(T)$  для исходных (до термообработки) образцов показал наличие примеси фосфора в концентрации  $\approx 2 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ ; степень компенсации не превышала 0.1.

На рисунке приведены температурные зависимости  $n(T)$  для двух образцов Cz-Si(Ge) после термообработки и в процессе гамма-облучения. Результаты, полученные при изучении новых доноров в таком материале, сводятся к следующему.

Во-первых, эффект существенного подавления процессов образования новых доноров при наличии примеси германия очевиден уже из рассмотрения рисунка; при комнатной температуре концентрации электронов проводимости после термообработки Cz-Si и Cz-Si(Ge) отличаются более чем в три раза. Этот эффект оказывается еще более сильным, если принять во внимание, что примесь углерода в концентрации  $N_C \approx 10^{17}$  см $^{-3}$  способствует ускоренному образованию новых доноров в Cz-Si [9].

Во-вторых, последовательная компенсация мелких донорных состояний в термообработанном Cz-Si(Ge) глубокими акцепторными состояниями

радиационного происхождения показала как изменяется соотношение компонентов в энергетическом спектре новых доноров при наличии примеси германия. В отличие от обычного  $Cz-Si$  в рассматриваемом случае абсолютно доминирующими оказались донорные состояния  $\approx E_c - 0.03$  и  $E_c - 0.08$  эВ. Двойные донорные центры  $TDD$  обнаруживаются только в очень малой концентрации даже после длительной термообработки  $Cz-Si(Ge)$  при  $T = 600^\circ C$  (не более нескольких  $10^{13} \text{ см}^{-3}$ ). Этот вывод о сильном подавлении образования  $TDD$  подтвердился также при исследовании ИК спектров фотопроводимости в диапазоне  $200-700 \text{ см}^{-1}$  при низких температурах  $T = 4-20 \text{ K}$ .

В-третьих, анализ кривых  $n(T)$  указывает на существенное неравенство концентраций доминирующих донорных центров  $\approx E_c - 0.03$  и  $\approx E_c - 0.09$  эВ (примерно в два раза). Кроме того, из сравнения концентраций этих центров в  $Cz-Si(Ge)$  после термообработки различной длительности следует, что кинетика образования рассматриваемых термодоноров также различна. Отсюда вытекает, что указанные уровни принадлежат разным центрам. Это сильно отличается от положения в  $Cz-Si$  с близкой концентрацией кислорода, в котором после термообработки при  $T = 600^\circ C$  аналогичные центры присутствуют в примерно равных концентрациях. Последнее давало возможность предположительно идентифицировать их как новые двойные донорные центры  $NTDD$  [<sup>4-6</sup>]; в этой связи см. данные [<sup>10</sup>] о термообработке  $Cz-Si$  при  $T \approx 500^\circ C$ . Результаты, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о различной природе рассматриваемых термодоноров.

Таким образом, изоэлектронная примесь германия в кремнии даже в концентрации менее одного процента активно влияет на процессы распада твердого раствора кислорода при термообработке, приводя к сильному подавлению образования «новых доноров» и вызывая существенные изменения в их составе.

Авторы признательны Б. А. Андрееву за исследование ИК спектров фотопроводимости исходных и термообработанных образцов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Д. И. Бринкевич, В. В. Петров, В. В. Черный. Вестн. БГУ, сер. 1. Физ-мат., мех. № 3, 63 (1986).
- [2] Д. И. Бринкевич, В. В. Петров. ЖПС, 46, № 2, 305 (1987).
- [3] G. Pensel, M. Schulz, K. Hölzlein, W. Bergholz, J. L. Hutchison. Appl. Phys., A48, 49 (1989).
- [4] V. V. Emtsev, Yu. N. Daluda, K. Schmalz. Sol. St. Phenomena (Trans Tech Publications), 19-20, 229 (1991).
- [5] V. V. Emtsev, G. A. Oganessian, K. Schmalz. Defects and Diffusion Forum (Trans Tech Publications), 103-105, 471 (1993).
- [6] Б. А. Андреев, В. Г. Голубев, В. В. Емцев, Г. И. Кропотов, Г. А. Оганесян, К. Шмалыц. ФТП, 27, 567 (1993).
- [7] Yu. N. Daluda, V. V. Emtsev, K. Schmalz. Rad. Eff., 107, 93 (1989).
- [8] Ю. Н. Далуда, В. В. Емцев, П. Д. Кервалишвили, В. И. Петров, К. Шмалыц. ФТП, 21, 1283 (1987).
- [9] P. Gaworzewski, K. Schmalz. Phys. St. Sol. (a), 77, 571 (1983).
- [10] Y. Kamiura, F. Hashimoto, M. Yoneta. Mater. Sci. Forum (Trans Tech Publications), 38-41, 673 (1989).

Редактор В. В. Чалдышев