

©1994 г.

## ДОНОРНЫЕ ЦЕНТРЫ В Cz-Si С ПРИМЕСЬЮ МАГНИЯ, ВВЕДЕННОЙ МЕТОДОМ ЯДЕРНЫХ ТРАНСМУТАЦИЙ

*В.В.Емцев, Д.С.Полоскин, Н.А.Соболев, Е.И.Шек*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 7 февраля 1994 г. Принята к печати 17 февраля 1994 г.)

Показано, что реакции трансмутации в кремнии, выращенном по методу Чохральского (Cz-Si) и подвергнутом облучению быстрыми нейтронами, могут быть использованы для легирования примесью магния. Отжиг облученного кремния при высоких температурах приводит к образованию мелких и глубоких донорных центров. Большинство центров, образованных при 700 °С, по всей видимости, представляет собой мелкие термодоноры с включением примесных атомов магния. При более высоких температурах эти мелкие термодоноры отжигаются и возникают другие донорные центры, в состав которых также входит примесь магния.

### Введение

Среди примесей II группы в кремнии наиболее изучены центры, возникающие при легировании примесями металлов IIb группы (Zn, Cd и Hg). Примеси IIIa группы (щелочно-земельные металлы) в кремнии исследованы гораздо слабее. Причины такого положения заключаются в химической активности этих элементов и высокой температуре плавления кремния, что осложняет использование традиционных методов легирования полупроводников (легирование в расплаве или высокотемпературная диффузия).

Примесь магния в кремнии вызывает особый интерес, так как эти примесные атомы по своим размерам меньше всего отличаются от атомов кремния, образующих кристаллическую решетку. Однако до настоящего времени нет каких-либо свидетельств того, что атомы магния могут быть в положении замещения. В то же время в литературе имеются сведения об оптических и электрических свойствах Mg как примеси внедрения в кремнии (см., например, [1-3]), в который данная примесь вводилась в поверхностные слои образцов с помощью ионной имплантации или высокотемпературной диффузии (с последующей «разгонкой» примеси). С этой точки зрения большой научный и практический интерес вызывает такой уникальный способ легирования, как

реакции ядерных трансмутаций  $\text{Si}(n, \alpha)\text{Mg}$  при облучении быстрыми нейтронами. Данный метод в силу большой проникающей способности указанных частиц ведет к появлению примесных атомов Mg во всем объеме облучаемых кристаллов. Ранее в работе [4] были определены экспериментальные условия для эффективного введения примеси магния в кремний, выбран тип реактора с подходящим спектром быстрых нейтронов и рассчитаны скорости трансмутационных реакций. Предварительные результаты исследования дефектов, возникающих при таком легировании кремния, были опубликованы в работе [5].

Цель данной работы состоит в более подробном детальном изучении электрически активных центров, формирующихся в Si при облучении и последующем отжиге. При этом промышленный кремний, выращенный по методу Чохральского, имеет значение, так как примесь кислорода в нем, без сомнения, может способствовать стабилизации примесных атомов Mg в кристалле при реакции окисления в твердом растворе.

### Техника эксперимента

В качестве исходного материала использовались бездислокационные кристаллы кремния, выращенные по методу Чохральского (Cz-Si), с удельным сопротивлением 134–160 Ом·см. Примесь магния вводилась в Si за счет ядерных реакций трансмутации  $^{28}\text{Si}(n, \alpha)^{25}\text{Mg}$  и  $^{29}\text{Si}(n, \alpha)^{26}\text{Mg}$ . Облучение быстрыми нейтронами проводилось в реакторе-бустере ИБР-30 в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне [4]. Быстрые нейтроны возникали при распаде изотопа  $^{239}\text{Pu}$ . Температура образцов при облучении не превышала 60 °C. Концентрация примеси магния рассчитывалась из соотношения

$$n_{\text{Mg}} = n_{\text{Si}} \sigma D t,$$

где  $n_{\text{Mg}}$  и  $n_{\text{Si}}$  — концентрации атомов Mg и Si соответственно,  $\sigma = 1.87$  миллибарн — эффективное сечение реакции  $\text{Si}(n, \alpha)\text{Mg}$  и  $D = 1.74 \cdot 10^{12}$  нейтрон/см<sup>2</sup>·с — плотность потока нейтронов для ИБР-30 реактора. Известно, что за счет реакций на резонансных нейтронах с энергией меньше 10 кэВ могут возникать атомы фосфора, а реакции  $(n, d)$  и  $(n, \alpha)$  приводят к образованию атомов алюминия, однако полная концентрации этих примесей не превышает  $4 \cdot 10^{-3}$  от концентрации атомов магния.

Для удаления радиационных дефектов в кремнии после облучения быстрыми нейтронами образцы подвергались отжигу в хлорсодержащей атмосфере при температурах 500–900 °C. Для предотвращения испарения примеси магния из кремния во время нагревания облученные образцы перед отжигом складывались стопкой. Необлученные образцы из этих же слитков подвергались аналогичному отжигу для того, чтобы следить за образованием электрически активных центров, связанных с тепловой обработкой.

Удельное сопротивление исследуемого материала измерялось четырехзондовым методом. Тип проводимости определялся с помощью термозонда. Температурные зависимости концентрации и подвижности носителей заряда измерялись в интервале 20–300 К. Анализ этих

зависимостей проводился в рамках известных методов [6,7] с использованием соответствующих уравнений электронейтральности. Для повышения надежности определения параметров мелких донорных состояний мы использовали компенсацию электронной проводимости глубокими акцепторами радиационного происхождения. С этой целью образцы  $Cz-Si(Mg)$  после отжига подвергались гамма-облучению  $^{60}Co$ . Такое облучение  $Cz-Si$   $n$ -типа приводит к компенсации в основном за счет  $A$ -центров (комплексов вакансия-атом кислорода). Такой метод последовательной компенсации мелких донорных состояний мы применяли ранее при изучении термодоноров в кремнии [8].

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

*Исходный материал.* Концентрация мелких примесных состояний фосфора с энергией  $E_c - 44$  мэВ в исходном материале составляла около  $7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  (рис. 1, кривая 1), а степень компенсации этих мелких

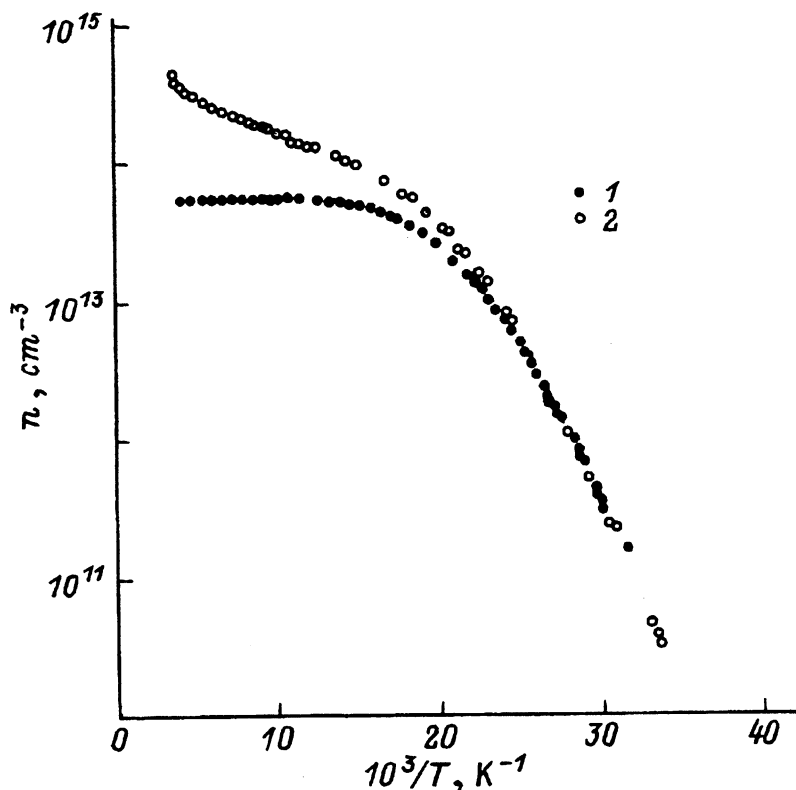


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации электронов для кремния в исходном состоянии (1) и после нейтронного облучения с последующим отжигом при  $T = 900^\circ\text{C}$  в течение 2 ч (2).

Поток  $\phi$ ,  $10^{18}$  нейтрон/ $\text{см}^2$ : 1 — 0, 2 — 3.5. Концентрация мелких донорных состояний примесных атомов фосфора с энергией  $E_c - 0.044$  эВ составляет в исходном материале  $N_d = 7.05 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , степень компенсации  $K = 0.2$ . Оцениваемые уровни энергии и концентрации донорных центров (кроме примеси фосфора) для кривой 2:  $E_c - (0.05 \div 0.07)$  эВ,  $N'_D \approx 1.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ;  $\approx E_c - 0.14$  эВ,  $N''_D \approx 1.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

доноров не превышала 0.2. Помимо указанных центров, в исходном материале присутствовали в небольшой концентрации (около  $10^{12} \text{ см}^{-3}$ ) дефекты неизвестной природы с уровнями  $E_c - 0.13 \text{ эВ}$ . Содержание примесей кислорода и углерода, определенное по интенсивности соответствующих полос ИК-поглощения, составляло примерно  $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  соответственно.

*Облученный материал.* Образцы  $Cz-Si$   $n$ -типа подвергались облучению быстрыми нейтронами и максимальный интегральный поток  $\phi$  составлял  $3.5 \cdot 10^{18}$  нейтрон/ $\text{см}^2$ . Сразу после облучения образцы имели удельное сопротивление, близкое к значению для материала с собственной проводимостью. Для удаления дефектов радиационного происхождения облученные образцы отжигались в изохронном режиме с шагом по температуре  $\Delta T = 100^\circ\text{C}$  (длительность  $\Delta t = 30$  мин). После отжига при  $T = 500$  и  $600^\circ\text{C}$  образцы имели дырочный тип проводимости и оставались высокоомными. Однако после отжига при  $T = 700^\circ\text{C}$  образцы испытывали конверсию типа  $p-n$  и становились низкоомными (рис. 2). Повышение температуры отжига образцов до  $T = 900^\circ\text{C}$  приводило к увеличению удельного сопротивления в 3 раза, и при последующем отжиге при этой температуре в изотермическом режиме с тем же временным интервалом ( $\Delta t = 30$  мин) удельное сопротивление изменялось уже незначительно (менее чем на 20%). Как видно из рис. 2, удельное сопротивление контрольных (необлученных) образцов при изохронном и изотермическом отжиге изменяется очень слабо. Это в свою очередь свидетельствует о том, что наблюдаемые изменения удельного сопротивления облученных и отожженных образцов кремния обусловлены радиационным воздействием.

Часть образцов сразу же после облучения подвергалась изотермическому отжигу только при  $T = 700^\circ\text{C}$  для того, чтобы при этой

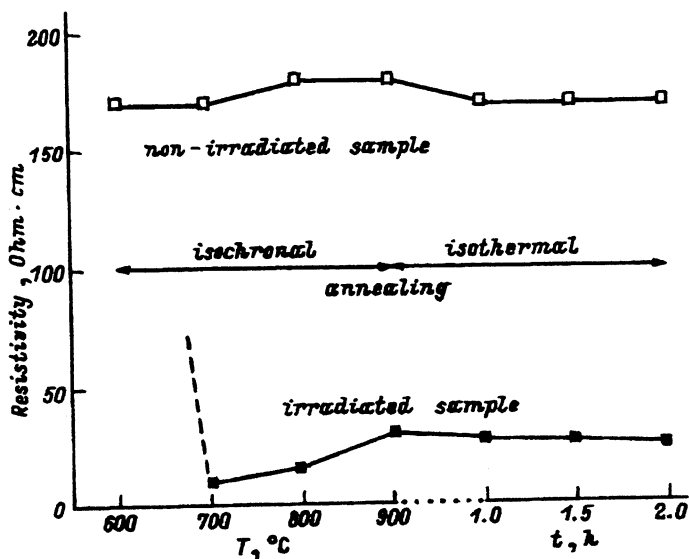


Рис. 2. Изменение удельного сопротивления облученного и необлученного кремния при изохронном и изотермическом отжиге.

Поток  $\phi = 3.5 \cdot 10^{18}$  нейтрон/ $\text{см}^2$ .

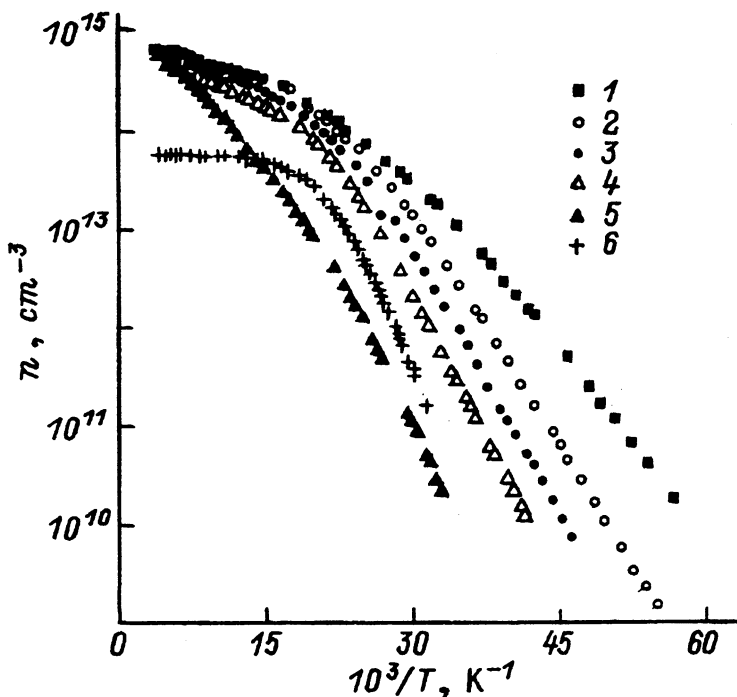


Рис. 3. Температурная зависимость концентрации электронов для кремния после нейтронного облучения и отжига при  $T = 700^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (1), а также при последующей компенсации электронной проводимости этого образца дефектами акцепторного типа при гамма-облучении (2-5).

Поток  $\phi = 3.5 \cdot 10^{18}$  нейтрон/см<sup>2</sup>. Изохронный отжиг проводился в интервале  $500-700^\circ\text{C}$  с шагом  $\Delta T = 100^\circ\text{C}$  и  $\Delta t = 30$  мин. Оцениваемые энергии и концентрации донорных центров (кроме примеси фосфора) для кривых 1-5:  $E_c - 0.022$  эВ,  $N_{D1} \approx 8.0 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>;  $\approx E_c - 0.032$  эВ,  $N_{D2} \approx 1.2 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>;  $\approx E_c - 0.042$  эВ,  $N_{D3} \approx 2.1 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>;  $\approx E_c - 0.09$  эВ,  $N_{D4} \approx 2.6 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>. Для сравнения показана также зависимость  $n(T)$  для исходного образца (см. рис. 1).

фиксированной температуре проследить за изменением удельного сопротивления облученного материала. После отжига в течение 30 мин наблюдалась конверсия типа  $p-n$  и удельное сопротивление материала составляло  $\rho = 130-140$  Ом·см. Увеличение длительности изохронного отжига до одного часа приводило к уменьшению удельного сопротивления до значения  $\rho \approx 10$  Ом·см, характерного для образцов, прошедших изохронный отжиг в температурном интервале  $500-700^\circ\text{C}$  (рис. 2).

Для того чтобы выделить эффекты нейтронного легирования и выявить причины изменения проводимости образцов после облучения и отжига, мы провели анализ температурных зависимостей концентрации электронов  $n(T)$  для наиболее характерных стадий отжига при  $T = 700$  и  $900^\circ\text{C}$ , используя статистику носителей заряда в полупроводниках.

Как видно из рис. 3 (кривая 1), после отжига облученных образцов при  $T = 700^\circ\text{C}$  в режиме, показанном на рис. 2, концентрация электронов при комнатной температуре близка к  $10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Энергия

активации мелких донорных центров, определенная по низкотемпературному участку  $n(T)$ , составляет  $\approx E_c - 22$  мэВ. Количественный анализ показывает, что зависимость  $n(T)$  (рис. 3, кривая 1) обусловлена наличием донорных центров с различной энергией ионизации. Для того чтобы выявить вклад различных доноров в электронную проводимость, мы использовали постепенную компенсацию донорных состояний акцепторными уровнями радиационного происхождения при гамма-облучении  $^{60}\text{Co}$  исследуемых образцов. Такой метод мы применяли ранее [8] при изучении распределения термодоноров по энергии ионизации в  $\text{Cz-Si}$ . Известно, что при облучении кремния с высоким содержанием кислорода возникают центры акцепторного типа, прежде всего А-центры при захвате подвижных вакансий атомами кислорода. Кривые 2-5 на рис. 3 показывают изменение  $n(T)$  в процессе такой компенсации. Сразу же обращает на себя внимание плавное изменение наклона активационного участка зависимости  $n(T)$  от  $E_c - 22$  до  $\approx E_c - 42$  мэВ, что действительно означает наличие нескольких типов донорных состояний в исследуемых образцах. В противном случае при компенсации только одного типа мелких доноров имел бы место параллельный сдвиг низкотемпературного участка  $n(T)$  и энергия активации оставалась бы постоянной. Анализ кривых  $n(T)$  в рамках модели с распределением донорных состояний по энергии ионизации, остающимся неизменным в процессе компенсации при гамма-облучении, указывает на то, что удовлетворительное описание всех зависимостей на рис. 3 достигается тогда, когда «центр тяжести» такого распределения лежит около энергии  $E_c - 36$  мэВ. Полная концентрация всех мелких доноров составляет примерно  $4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , что в несколько раз превышает концентрацию примеси фосфора с состояниями вблизи энергии  $E_c - 44$  мэВ в исходном материале (см. выше). Кроме указанных мелких примесных центров, анализ кривых  $n(T)$  выявляет в исследуемом материале наличие более глубоких донорных состояний вблизи  $\approx E_c - 80$  мэВ в значительной концентрации (до  $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ).

Величина энергии ионизации мелких донорных состояний, а также характер распределения этих состояний по энергии ионизации после отжига нейтронно-облученных образцов  $\text{Cz-Si}$  позволяет предположить, что рассматриваемые центры являются кислородосодержащими термодонорами,\* однако с включением в свой состав примесных атомов магния. Это заключение основывается на следующих фактах. Во-первых, в образцах  $\text{Cz-Si}$  с очень низкой концентрацией кислорода (т.е. кристаллах, выращенных по методу зонной плавки), прошедших аналогичное нейтронное облучение и отжиг, подобные мелкие донорные состояния не возникают. Во-вторых, термообработка обычного (без нейтронного легирования)  $\text{Cz-Si}$  с большой концентрацией кислорода ( $1.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) при  $T = 700^\circ\text{C}$  в течение примерно 2 ч приводит к образованию термодоноров в концентрации около  $\approx 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  [10]. Однако в нашем случае  $\text{Cz-Si}(\text{Mg})$  и время отжига, и исходная концентрация кислорода меньше примерно в 3-4 раза. Следовательно,

\* Характерно также наличие в таких образцах донорных уровней в интервале  $E_c - (80 \div 90)$  мэВ, которые наблюдаются и в энергетическом спектре «новых доноров» в необлученном  $\text{Cz-Si}$  с большой концентрацией кислорода (см., например, [9]).

концентрация термодоноров тоже должна была бы быть существенно меньше указанной величины (т.е.  $\ll 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ), учитывая сильную чувствительность кинетики образования термодоноров на начальных этапах термообработки Cz-Si от обоих параметров. Тем не менее полная концентрация мелких донорных центров в кремнии после нейтронного легирования и отжига при  $T = 700^\circ\text{C}$  оказалась гораздо больше ( $\approx 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ), чем можно было бы ожидать на основании известных процессов формирования термодоноров в Cz-Si с низкой исходной концентрацией кислорода. Тот факт, что энергия ионизации некоторых термодоноров оказывается существенно меньше энергии ионизации водородоподобных донорных центров в приближении эффективной массы ( $E_c - 31.25 \text{ мэВ}$ ) объясняется, по нашему мнению, неоднородным пространственным распределением термодоноров, возникающим в материале с неоднородным распределением примеси кислорода. Аналогичный эффект для термодоноров имеет место и в Cz-Si без нейтронного легирования [9,10].

Повышение температуры отжига облученных образцов до  $T = 900^\circ\text{C}$  приводит в основном к удалению мелких донорных центров, кроме донорных состояний фосфора (рис. 1, кривая 2). Напротив, вклад более глубоких донорных состояний с энергией ионизации в интервале (50–70) мэВ становится существенным. Полная концентрация указанных центров, по оценкам, немного превышает  $10^{14} \text{ см}^{-3}$ . На этом фоне хорошо проявляются еще более глубокие донорные центры с эффективной энергией ионизации около 140 мэВ. Примечательно, что после отжига при более низкой температуре отжига ( $T = 700^\circ\text{C}$ ) подобные центры в заметной концентрации не проявлялись. Следовательно, можно заключить, что они сформировались в процессе отжига при  $T > 700^\circ\text{C}$ .

Таким образом, данные, полученные в данной работе, позволяют сформулировать следующие выводы.

Во-первых, расчетная концентрация атомов магния для максимального потока быстрых нейтронов  $\phi = 3.5 \cdot 10^{18} \text{ нейтрон/см}^2$ , которая составляет  $3.1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , удовлетворительно согласуется по порядку величины с полной концентрацией донорных центров  $N_D^{\text{total}} = 2.7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  в Cz-Si после облучения и отжига при  $T = 900^\circ\text{C}$ .

Во-вторых, одновременное формирование донорных центров с различной энергией ионизации, по-видимому, обусловлено различными квазихимическими реакциями примесных атомов Mg с другими примесными атомами (в первую очередь кислородом) и точечными дефектами, возникающими при распаде (отжиге) кластеров дефектов в облученных образцах.

В-третьих, несомненно важная роль примеси Mg, а также, возможно, и собственных точечных дефектов в стабилизации термодоноров при распаде твердого раствора кислорода в кремнии при  $T = 700^\circ\text{C}$ , что приводит к появлению семейства мелких и глубоких донорных центров даже при очень коротком отжиге в течение 30 мин. Комплексы на основе MgO могут служить зародышами для последующей преципитации кислорода и формирования термодоноров.

Авторы выражают свою признательность Е.П. Шабалину за облучение образцов, Г.И. Кропотову и А.А. Лукину за измерения ИК спектров для исходных образцов.

## Список литературы

- [1] L.T. Ho, A.K. Ramdas., Phys. Rev. B, **5**, 462 (1972).
- [2] A.L. Lin. J. Appl. Phys., **53**, 6989 (1982).
- [3] M. Kleverman, K. Bergman, H.G. Grimmeiss. Semicond. Sci. Tech., **1**, 49 (1968).
- [4] N.A. Sobolev, E.I. Shek, Shabalin. Sol. St. Commun., **88**, 369 (1993).
- [5] N.A. Sobolev, V.V. Emtsev, W.N. Gresserov, P.M. Klinqer, D.S. Poloskin, E.P. Shabalin, E.I. Shek, Yu.V. Vyzhigin. *Material Science Forum* (Trans. Tech. Publications, Switzerland, 1994) v. 143-147, p. 129.
- [6] J.S. Blakemore. *Semiconductor Statistics* (Pergamon Press, Oxford, 1962).
- [7] F.J. Blatt. *Physics of Electronic Conduction in Solids* (McGram-Hill Book Company, 1968).
- [8] Yu.N. Daluda, V.V. Emtsev, K. Schmalz. Radiat. Eff., **107**, 93 (1989).
- [9] V.V. Emtsev, G.A. Organesyan, K. Schmalz. *Defect and Diffusion Forum* (Scitec Publications Ltd, 1993), v. 103-105, p. 505.
- [10] P. Gaworzewski, K. Schmalz. Phys. St. Sol. (a), **58**, K223 (1980).

Редактор Т.А. Полянская

## Donor Centers in Cz-Si with Magnesium Impurity Introduced by Nuclear Transmutations

*V.V.Emtsev, D.S.Poloskin, N.A.Sobolev, E.I.Shek*

A.F.Ioffe Physico-Technical Institute, the Russian Academy of Science St.Petersburg, Russia

It has been shown that transmutation reactions in Si grown by the Czochralski technique and irradiated with fast neutrons can be used for doping Si with Mg. Annealing of irradiated Si at high temperatures leads to formation of centers with shallow and deep donor states. Most of the centers formed at 700°C are associated with shallow thermal donors, which seem to be modified by involvement of Mg impurity atoms. At higher temperatures these shallow thermal donors are annealed out and other Mg-related donor centers are making their appearance.