

## ОСОБЕННОСТИ НАЧАЛЬНОЙ КИНЕТИКИ НАКОПЛЕНИЯ ТЕРМОДОНОРОВ В КРИСТАЛЛАХ Si(O), НАСЫЩЕННЫХ ВОДОРОДОМ

© В.П.Маркевич, Л.И.Мурин

Институт физики твердого тела и полупроводников

Академии наук Беларуси,

20072 Минск, Беларусь

(Получена 20 марта 1995 г. Принята к печати 29 марта 1995 г.)

Изучены особенности кинетики накопления кислородосодержащих двухзарядных термодоноров при  $T = 427^\circ\text{C}$  в кристаллах кремния, прошедших предварительный высокотемпературный отжиг в атмосфере  $\text{H}_2$ . Показано, что насыщение кристаллов Si водородом приводит к резкому возрастанию начальной скорости генерации как самих термодоноров, так и центров их зарождения.

### Введение

Хорошо известно, что начальная скорость генерации термодоноров (ТД) в кристаллах Si(O) при  $T = 300\text{--}500^\circ\text{C}$  существенно зависит не только от содержания кислорода, но и от термической предыстории кристаллов [1–8]. Максимальные скорости генерации ТД наблюдаются, как правило, в исходных кристаллах [3–7], а также в кристаллах, прошедших кратковременные предварительные термообработки (ПТО) при  $T = 900\text{--}1100^\circ\text{C}$  [1,4,6,8]. Предполагается [4–7,9], что ускоренное образование ТД на начальных этапах термообработки (ТО) связано с наличием в таких в кристаллах областей с высокой локальной концентрацией кислорода или, другими словами, с коррелированным распределением небольшой части атомов О. На начальных этапах ТО происходит эффективное взаимодействие таких атомов с образованием как центров зарождения (ЦЗ) термодоноров, так и первых типов ТД, что и обуславливает наблюдаемую в эксперименте высокую эффективность генерации ТД. С увеличением длительности ТО количество близко расположенных атомов О уменьшается и скорость генерации ТД снижается до своего стационарного значения.

Однако данная интерпретация была недавно поставлена под сомнение результатами работ [10–12], в которых резкое возрастание эффективности генерации ТД наблюдалось в кристаллах Si(O) после их гидрогенизации. Считается [10–12], что взаимодействие атомов водорода

и кислорода приводит к ускоренной диффузии последних и соответственно к возрастанию эффективности формирования термодонорных комплексов. Поскольку водород может присутствовать и в исходных кристаллах Si [13], то нельзя исключать, что эта примесь и является ответственной за ускоренную генерацию ТД на начальных этапах ТО.

С целью дальнейшего выяснения данного вопроса в настоящей работе проведены детальные исследования начальной кинетики накопления ТД как в исходных кристаллах Si(O), так и в кристаллах, предварительно насыщенных атомарным водородом.

### Методика эксперимента

Исследовались кристаллы *n*-Si, полученные методом Чохральского, с исходным содержанием кислорода  $N_0 = (9.5 \pm 0.2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и углерода  $N_C = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Содержание данных примесей контролировалось по интенсивности соответствующих полос ИК-поглощения с использованием градуировочных коэффициентов  $3.14 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  и  $1.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  для O и C соответственно. Часть исследуемых образцов насыщалась водородом путем их отжига в атмосфере  $\text{H}_2$  (давление  $\sim 1$  атм.) при  $T = 1000^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.<sup>1</sup> Отжиг проводился в кварцевой пробирке, соединенной с источником газообразного водорода. После отжига охлаждение осуществлялось путем быстрого погружения пробирки с образцами в воду. Аналогичным образом охлаждались и контрольные образцы, отжиг которых проводился на воздухе. Перед отжигами и после них все образцы обрабатывались в травителе  $\text{HF} + 3\text{HNO}_3$ . Концентрации термодоноров определялись из измерений температурных (77–400 K) зависимостей концентрации носителей тока (ТЗКР) по методике, описанной ранее в [15].

### Экспериментальные результаты

Измерения ТЗКН в кристаллах, отожженных при  $T = 1000^\circ\text{C}$  как на воздухе, так и в атмосфере водорода показали, что данные ПТО не привели к введению в заметных концентрациях электрически активных центров с уровнями в верхней половине запрещенной зоны. В результате ПТО произошел лишь отжиг ростовых термодоноров, содержание которых в исходных кристаллах составляло  $\sim 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Не наблюдалось также и заметного изменения концентраций оптически активных атомов O и C. В то же время кинетика накопления термодоноров при  $T = 427^\circ\text{C}$  в этих кристаллах существенно отличалась от таковой в исходном кремнии.

На рис. 1,а показано изменение суммарной концентрации ТД в исследуемых кристаллах в процессе ТО при  $T = 427^\circ\text{C}$ . На рис. 1,б приведены зависимости скорости генерации ТД для этих же кристаллов. Видно, что ПТО в атмосфере  $\text{H}_2$  привела к резкому возрастанию эффективности генерации ТД. Причем существенно изменился и характер зависимости скорости генерации ТД ( $dN_{TD}/dt$ ) от времени ТО.

<sup>1</sup> Согласно [14], такой длительности отжига достаточно для равномерного насыщения образцов толщиной  $\sim 2$  мм атомарным водородом до уровня его растворимости ( $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) при  $T = 1000^\circ\text{C}$ .

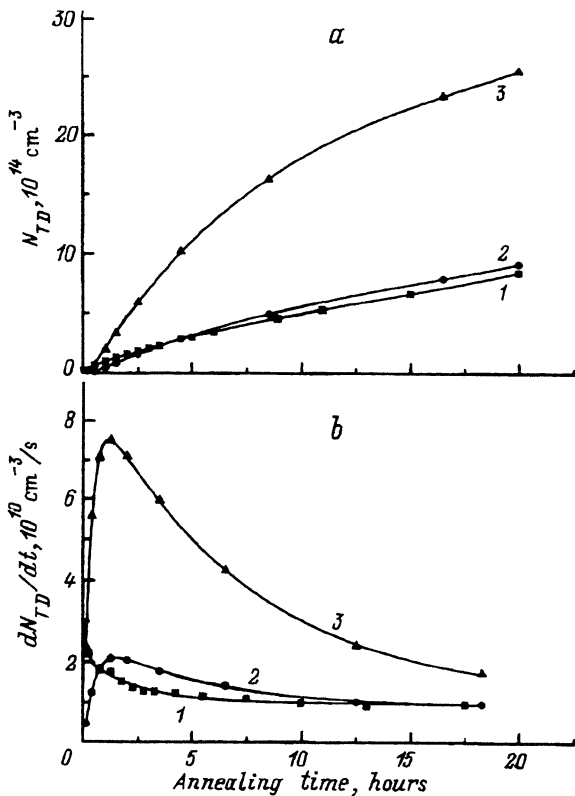


Рис. 1. Зависимости суммарной концентрации термодоноров (а) и скорости их генерации (б) от времени термообработки при  $T = 427^\circ\text{C}$  в исходных (1), контрольных (2) и насыщенных водородом (3) кристаллах кремния.

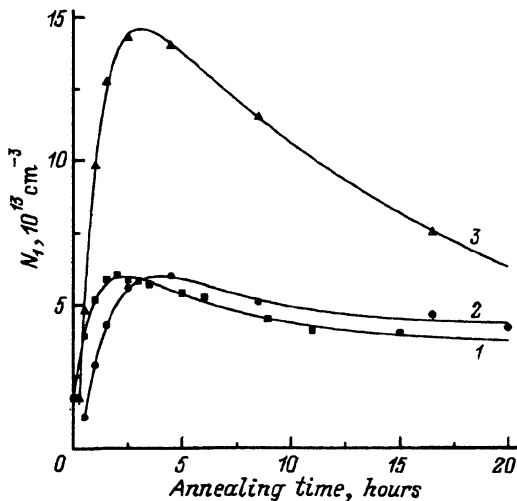


Рис. 2. Зависимости концентрации ТД-1 от времени термообработки при  $T = 427^\circ\text{C}$  в исходных (1), контрольных (2) и насыщенных водородом (3) кристаллах кремния.

Если в исходном Si скорость генерации ТД максимальна при начальных временах отжига ( $t_{HT}$ ) и монотонно снижается к своему стационарному значению [ $5-7$ ] с увеличением длительности ТО, то в кристаллах, насыщенных водородом (Si(O, H)), наблюдается ярко выраженная немонокотная зависимость  $dN_{TD}/dt$  от  $t_{HT}$ . При малых временах ТО скорость генерации ТД в Si(O, H) резко возрастает, достигает максимума и лишь затем постепенно снижается с ростом  $t_{HT}$ . Аналогичным образом изменяется и скорость генерации ТД в контрольном материале, однако абсолютные значения величины  $dN_{TD}/dt$  здесь ниже и сравнимы с таковыми для исходного Si (за исключением очень малых времен ТО).

Как показано ранее в [6], на начальных этапах ТО при  $T \leq 430^\circ\text{C}$  вероятности диссоциации термодоноров и(или) их трансформации в электрически неактивные комплексы незначительны и суммарная скорость генерации ТД определяется скоростью трансформации центров зарождения ТД в электрически активные комплексы, т.е. описывается выражением

$$\frac{dN_{TD}}{dt} = k_{nc} N_{mp} N_{nc}, \quad (1)$$

где  $k_{nc} = 4\pi r_{nc} D_{mp}$  — константа скорости трансформации центров зарождения в ТД-0,  $N_{mp}$  и  $D_{mp}$  — концентрация и коэффициент диффузии подвижных частиц, последовательно формирующих серию двухзарядных ТД- $n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots, N$ ;  $N \geq 16$  [6,16,17]),  $N_{nc}$  — концентрация центров зарождения,  $r_{nc}$  — радиус захвата подвижных частиц центрами зарождения.

Очевидно, что экспериментально наблюдаемые изменения скорости генерации ТД в процессе ТО при  $427^\circ\text{C}$  могут быть связаны с изменением величин  $N_{mp}$ ,  $D_{mp}$  и  $N_{nc}$ . Подвижные частицы (ПЧ) как и центры зарождения (ЦЗ) непосредственно в электрических измерениях не наблюдаются. Однако, поскольку формирование всего семейства ТД- $n$  происходит путем последовательного захвата ПЧ одной и той же природы, информацию о их поведении можно получить, изучая зависимости суммарной скорости генерации ТД последующих типов от концентрации ТД предыдущего типа. В исследуемых кристаллах наиболее точно определялась концентрация бистабильных ТД-1 ( $\beta$ -центров [15]). Зависимости концентрации ТД-1 ( $N_1$ ) от времени ТО показаны на рис. 2. Отметим, что наибольшие значения  $N_1$  наблюдаются также в кристалле Si(O). Вычитая теперь концентрацию ТД-1 и ТД-0 ( $\alpha$ -центров [6,18])<sup>2</sup> из суммарной концентрации ТД (рис. 1,а), легко определить суммарную концентрацию ТД последующих типов, т.е.  $\sum_{n \geq 2} N_n$ , а также их скорость генерации, которая описывается выражением

$$\sum_{n \geq 2} \frac{dN_n}{dt} = k_1 N_{mp} N_1, \quad (2)$$

где  $k_1$  — константа скорости трансформации ТД-1 в ТД-2 ( $k_1 = 4\pi r_1 D_{mp}$ ).

<sup>2</sup> Максимальные концентрации ТД-0 в исследуемых кристаллах составляли  $(3 \div 7) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ .

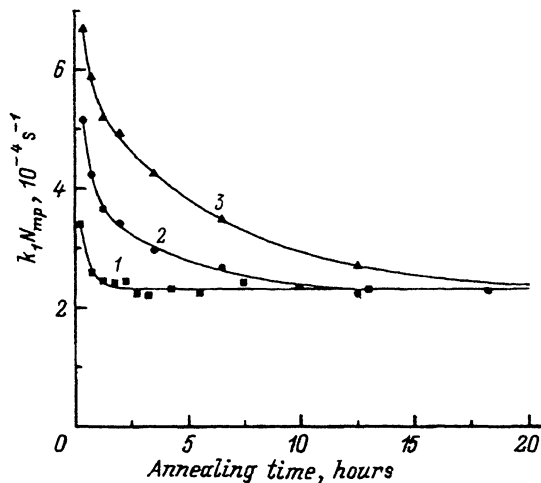


Рис. 3. Зависимости величины  $k_1 N_{mp}$  от времени термообработки при  $T = 427^\circ\text{C}$  в исходных (1), контрольных (2) и насыщенных водородом (3) кристаллах кремния.

Рассчитанные на основе уравнения (2) значения величин  $k_1 N_{mp}$  для различных времен ТО приведены на рис. 3. Видно, что характер изменения данной величины с  $T_{HT}$  одинаков для всех исследуемых кристаллов: при начальных временах ТД значения  $k_1 N_{mp}$  максимальны и монотонно уменьшаются к своему стационарному значению с увеличением длительности ТО. Однако абсолютные значения  $k_1 N_{mp}$  при малых  $t_{HT}$  существенно выше в кристалле Si(O, H).

Поскольку отношение величин  $k_1 N_{mp}$  и  $k_{nc} N_{mp}$  определяется только отношением радиусов захвата  $r_1$  и  $r_{nc}$ , которые являются характеристиками центров (ТД-1 и ЦЗ) и не зависят от времени ТО, очевидно, что и величины  $k_{nc} N_{mp}$  будут иметь аналогичную зависимость от  $t_{HT}$ . Следовательно, на основании уравнения (1) и данных, приведенных на рис. 1, б и 3, можно теперь получить зависимости концентрации центров зарождения (в относительных единицах) от  $t_{HT}$  при  $T = 427^\circ\text{C}$ .

Такие зависимости для исследуемых кристаллов представлены на рис. 4. Видно, что в результате ПТО концентрация центров зарождения

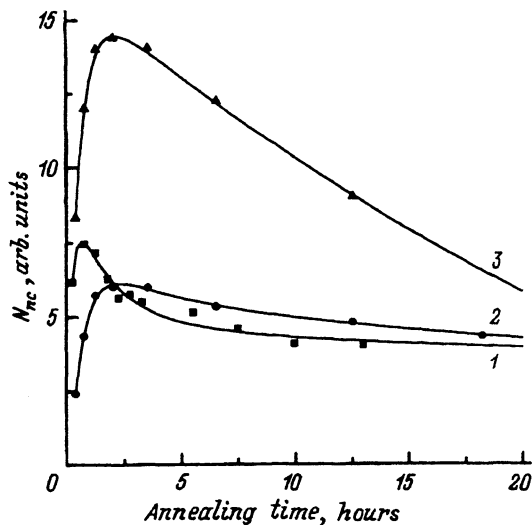


Рис. 4. Зависимости концентрации центров зарождения ТД (в относительных единицах) от времени термообработки при  $T = 427^\circ\text{C}$  в исходных (1), контрольных (2) и насыщенных водородом (3) кристаллах кремния.

ния существенно снизилась, другими словами, произошел отжиг ротовых ЦЗ. Однако уже при начальных временах последующей ТО при  $T = 427^\circ\text{C}$  происходит очень быстрое (ускоренное) образование этих центров, что особенно ярко выражено в кристалле  $\text{Si}(\text{O}, \text{H})$ . В этом материале  $N_{nc}$  быстро достигает значений, значительно превосходящих аналогичные величины в исходном и контрольном Si. После достижения максимума концентрация центров зарождения медленно снижается с ростом  $t_{HT}$ .

### Обсуждение результатов

Совокупность результатов, приведенных на рис. 1-4, однозначно свидетельствует о том, что насыщение кристаллов  $\text{Si}(\text{O})$  водородом приводит к резкому ускорению генерации как ЦЗ, так и ТД первых типов при начальных временах ТО. Данный эффект наиболее естественно связывать со взаимодействием примесных атомов водорода и кислорода, приводящим к ускоренной диффузии последних. Об этом свидетельствуют и результаты работ [10,19], в которых экспериментально (по релаксации наведенного давлением дихроизма 9 мкм полосы) наблюдалось увеличение коэффициента диффузии кислорода как в кристаллах Si, предварительно насыщенных водородом путем ПТО в атмосфере  $\text{H}_2$ , так и в кристаллах, отжигаемых в H-плазме.

Механизм взаимодействия примесных атомов O и H в решетке Si к настоящему времени окончательно не установлен. Теоретические расчеты [20,21] показывают, что атомарный водород не образует устойчивых связей непосредственно с межузельными («мостиковыми») атомами кислорода  $\text{O}_i$ . Тем не менее, если подвижный атом H попадает в окрестность  $\text{O}_i$  и взаимодействует (образует связи) с ближайшими к  $\text{O}_i$  атомами кремния, то в результате перераспределения электронной плотности и релаксации решетки происходит значительное (до 2 раз) снижение барьеров для миграции  $\text{O}_i$ . И в случае многократного взаимодействия атомов H с квазимолекулой Si-O-Si возможно существенное увеличение миграционной способности  $\text{O}_i$ , причем величина коэффициента ускоренной диффузии кислорода будет прямо пропорциональна концентрации атомарного водорода [10,20]. Поскольку константы скоростей образования как ЦЗ, так и ТД определяются эффективным коэффициентом диффузии кислорода [6,7], то присутствие атомарного H в решетке Si должно приводить к ускоренной генерации данных комплексов.

В случае реализации вышеизложенного механизма влияния H на образование термодоноров снижение величин  $k_1 N_{mp}$  с ростом длительности ТО (рис. 3) следует связывать с уменьшением концентрации одиночных (не связанных в комплексы) атомов H в процессе отжига. Атомарный водород, как известно [22], является одной из наиболее быстро-диффундирующих примесей в кремнии и обладает достаточно высокой миграционной способностью даже в области комнатных температур. Следовательно, уже при охлаждении образцов от  $T = 10000^\circ\text{C}$  после насыщения их водородом, а также в процессе последующей выдержки их при комнатной температуре атомарный водород будет уходить на образование различных комплексов как между собой, так и с другими

примесями и дефектами. В области температур формирования ТД возможна диссоциация этих комплексов и «перекачка» Н в другие более стабильные комплексы, а также уход атомов Н (или подвижных комплексов с их участием) на поверхность (*out*-диффузия). Соответственно, мгновенная (квазистационарная) концентрация атомарного водорода будет определяться соотношением скоростей ухода атомов Н на стоки и генерации Н в результате диссоциации водородосодержащих комплексов. В конечном счете концентрация Н будет стремиться к значению, соответствующему равновесной растворимости атомарного водорода при данной температуре (как и в случае распада пересыщенных твердых растворов других примесей), а скорость генерации ТД — к своему стационарному значению.

В поддержку вышеизложенных представлений свидетельствуют также следующие факты. Проведенные нами измерения эффекта Холла и проводимости на образцах Si(O, H), прошедших ТО при 427 °С в течение 20 ч и подвергнутых послойному стравливанию, показали, что в таких образцах существует градиент распределения концентрации ТД. Концентрация введенных ТД оказалась минимальной у поверхности и достигала максимума в центральной части образца. Необходимо отметить, что аналогичные, хотя и менее ярко выраженные профили распределения ТД наблюдались также в контрольных и исходных образцах. Поскольку, согласно [19], диффузионный пробег водорода при  $T = 427^\circ\text{C}$  и для  $t \sim 10\text{--}20$  ч сопоставим с толщиной исследуемых образцов ( $\sim 2$  мкм), формирование таких профилей в распределении  $N_{TD}$  естественным образом объясняется *out*-диффузией примесных атомов водорода.

С другой стороны, в кристаллах Si(O, H), облученных быстрыми электронами ( $T_{irr} = 300$  К,  $E = 3.5$  МэВ,  $F = 3 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>), практически не наблюдалось ускоренного формирования ТД в процессе ТО при  $T = 427^\circ\text{C}$ . При этом термодоноры вводились равномерно по объему исследуемых кристаллов. Поскольку радиационные дефекты (РД) являются эффективными стоками для подвижных атомов водорода, в том числе и в области температур формирования ТД [22–24], очевидно, что отсутствие ускоренной генерации ТД в облученных кристаллах Si(O, H) связано со снижением квазистационарной концентрации свободных атомов Н в результате их ухода на образование термостабильных комплексов с РД. С аналогичным фактором, по-видимому, связано и наблюдавшееся нами ранее [25] снижение начальной скорости генерации ТД в облученных кристаллах Si(O), не подвергнутых предварительной обработке.

В общем случае нельзя исключать, что определенную роль в ускоренном формировании ТД может играть неоднородное (коррелированное) распределение атомов кислорода в решетке Si. Однако, как свидетельствуют приведенные выше результаты, преобладающее влияние на процессы ускоренной генерации ТД оказывают примесные атомы водорода. Причем присутствие водорода наиболее ярко проявляется при начальных временах ТО. Согласно недавним результатам [13], водород может вводиться в кристаллы Si не только при высокотемпературных отжигах, но и в процессе выращивания слитков, т.е. может присутствовать в заметных концентрациях в исходном Si. Соответственно, начальные скорости генерации ТД даже в кристаллах с одинаковым содержанием кислорода могут существенно отличаться. Этим,

по-видимому, и можно объяснить тот большой разброс данных по начальным скоростям генерации ТД, который имеется в литературе (см., например, [1<sup>-8</sup>] и ссылки там).

В заключение отметим, что изучение влияния водорода на генерацию ТД в кристаллах Si с различным примесно-дефектным составом может дать важную информацию не только о механизме формирования самих термодоноров, но и о свойствах примесных атомов H в решетке Si.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (проект № Ф39-222).

### Список литературы

- [1] J.L. Benton, L.C. Kimerling, M. Stavola. *Physica*, **116B**, 271 (1983).
- [2] B.-Y. Mao, J. Lagowski, H.C. Gatos. *J. Appl. Phys.*, **56**, 2729 (1984).
- [3] Y. Kamiura, F. Hashimoto, K. Endo. *J. Appl. Phys.*, **61**, 2478 (1987).
- [4] J.L. Lindstrom, H. Weman, G.S. Oehrlein. *Phys. St. Sol. (a)*, **99**, 581 (1987).
- [5] V.P. Markevich, L.I. Murin. *Phys. St. Sol. (a)*, **111**, K149 (1989).
- [6] L.I. Murin, V.P. Markevich. *Proc. Int. Conf. on Science and Technology of Defect Control in Semiconductors*, Yokohama, Japan, 1989, Ed. by K.Sumino (North-Holland, Amsterdam, 1990) p. 199.
- [7] В.П. Маркевич, Л.И. Мурин. *ФТП*, **25**, 262 (1991).
- [8] Ю.М. Бабицкий, М.В. Васильева, П.М. Гринштейн, М.А. Ильин, О.А. Ремизов. *ФТП*, **25**, 838 (1991).
- [9] V.M. Babich, Yu.P. Dotsenko, N.B. Kovalchuk. *Phys. St. Sol. (a)*, **86**, K91 (1984).
- [10] R.C. Newman, J.H. Tucker, A.R. Brown, S.A. McQuaid. *J. Appl. Phys.*, **70**, 3061 (1991).
- [11] В.П. Маркевич, Л.И. Мурин, А.Г. Литвинко. *Письма в ЖТФ*, **19**, 39 (1993).
- [12] H.J. Stein, S.K. Hahn. *J. Appl. Phys.*, **75**, 3477 (1994).
- [13] A.N. Safonov, E.C. Lightowers. *Materials Science Forum (Trans. Tech. Publications, Switzerland, 1994) v. 143-147*, p. 903.
- [14] S.A. McQuaid, R.C. Newman, E.C. Lightowers. *Materials Science Forum (Trans. Tech. Publications, Switzerland, 1992) v. 83-87*, p. 93.
- [15] Л.Ф. Макаренко, В.П. Маркевич, Л.И. Мурин. *ФТП*, **19**, 1935 (1985).
- [16] W. Gotz, G. Pensl, W. Zulehner. *Phys. Rev. B*, **46**, 4312 (1992).
- [17] G.D. Watkins. *Rev. Sol. St. Sci.*, **4**, Nos 2-3, 279 (1990).
- [18] Л.Ф. Макаренко, Л.И. Мурин. *ФТП*, **20**, 1530 (1986).
- [19] R.C. Newman, J.H. Tucker, S.A. McQuaid. *Materials Science Forum (Trans. Tech. Publications, Switzerland, 1992) v. 83-87*, p. 87.
- [20] S.K. Etreicher. *Phys. Rev. B*, **41**, 9886 (1990).
- [21] R. Jones, S. Oberg, A. Umerski. *Materials Science Forum (Trans. Tech. Publications, Switzerland, 1992) v. 83-87*, p. 551.
- [22] S.J. Pearton, J.W. Corbett, M. Stavola. *Hydrogen in Crystalline Semiconductors* (Berlin, Springer-Verlag, 1992).
- [23] Ф.П. Коршунов, В.П. Маркевич, И.Ф. Медведева, Л.И. Мурин. *ДАН Беларуси*, **38**, № 2, 35 (1994).
- [24] V.P. Markevich, M. Suezawa, K. Sumino, L.I. Murin. *J. Appl. Phys.*, **76**, 7347 (1994).
- [25] В.П. Маркевич, Л.И. Мурин. *ФТП*, **25**, 1737 (1991).

Редактор В.В. Чалдышев



# Peculiarities of initial generation kinetics of thermal donors in hydrogenated Si(O) crystals

*V.P.Markevich, L.I.Murin*

Institute of Solid State and Semiconductor Physics, Academy of Sciences of Belarus,  
220072 Minsk, Belarus

The formation kinetics of oxygen-related thermal donors at  $T = 427^\circ\text{C}$  in silicon crystals pre-heat-treated at high temperatures in  $\text{H}_2$  gas has been investigated. It is shown that hydrogenation of the crystals results in rapid increase of initial generation rates of both the thermal donors and their nuclei.

---