

# ВЛИЯНИЕ БИОГРАФИЧЕСКИХ SiO<sub>2</sub>-ВКЛЮЧЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ

© Ш.М.Махкамов, С.Н.Абдурахманова

Поскольку в объеме реального кремния, как правило, содержится некоторое количество статистически распределенных субмикронных кристаллических включений SiO<sub>2</sub> [1–4], ориентированных по кристаллографическому направлению  $\langle 110 \rangle$  Si [3], представляется важным выявить их влияние на электрофизические характеристики такого полупроводника. Специфические диэлектрические свойства SiO<sub>2</sub>-включений обусловливают наличие локализованных сильных электрических полей  $E_j$  и упругих напряжений на гетерофазной границе Si–SiO<sub>2</sub>. В силу этого она является мощным биполярным стоком для технологических примесей и дефектов, которые создают вокруг SiO<sub>2</sub> в матрице кремния примесно-дефектные преципитатные облака (ПДПО) [5]. ПДПО компенсируют электростатический заряд  $q_\pi$  на “поверхности” SiO<sub>2</sub>.

В данной работе исследовались температурные зависимости в диапазоне  $\Delta T = 80$ –300 К удельного сопротивления  $\rho$  и концентрации основных носителей заряда  $p_i$  и  $n_i$  для малокислородного ( $N_O < 10^{17}$  см<sup>–3</sup>), легированного мелкими примесями бора и фосфора зонного кремния.

Присутствие SiO<sub>2</sub>-кристаллической фазы устанавливалось методом рентгеноструктурного анализа [4]. Измерения проводились на образцах размерами  $\sim 1 \times 4 \times 10$  мм при переключенном токе протекания в плоскости (111) Si  $I_{обр} = 0.5$  мА в темноте и в вакууме  $(2\text{--}5) \cdot 10^{-5}$  Тор, т. е. при всестороннем отрицательном давлении  $(3\text{--}6) \cdot 10^{-3}$  Па. Для воспроизведимости результатов оказалось важным постоянство скорости изменения температуры, что соблюдалось путем хронометрирования [6]. Названные условия критичны для сегнетоэлектрических свойств диоксидных включений.

Получено, что характерным для Si–SiO<sub>2</sub> является уменьшение  $\rho$  на порядок величины при охлаждении образцов от комнатной температуры до 80 К как в p-Si(B) : SiO<sub>2</sub> (рис. 1, кривая 1), так и в n-Si(P) : SiO<sub>2</sub> (рис. 2, кривая 1). Это свидетельствует о наличии в запрещенной зоне кремния уровней центров, компенсирующих проводимость пу-

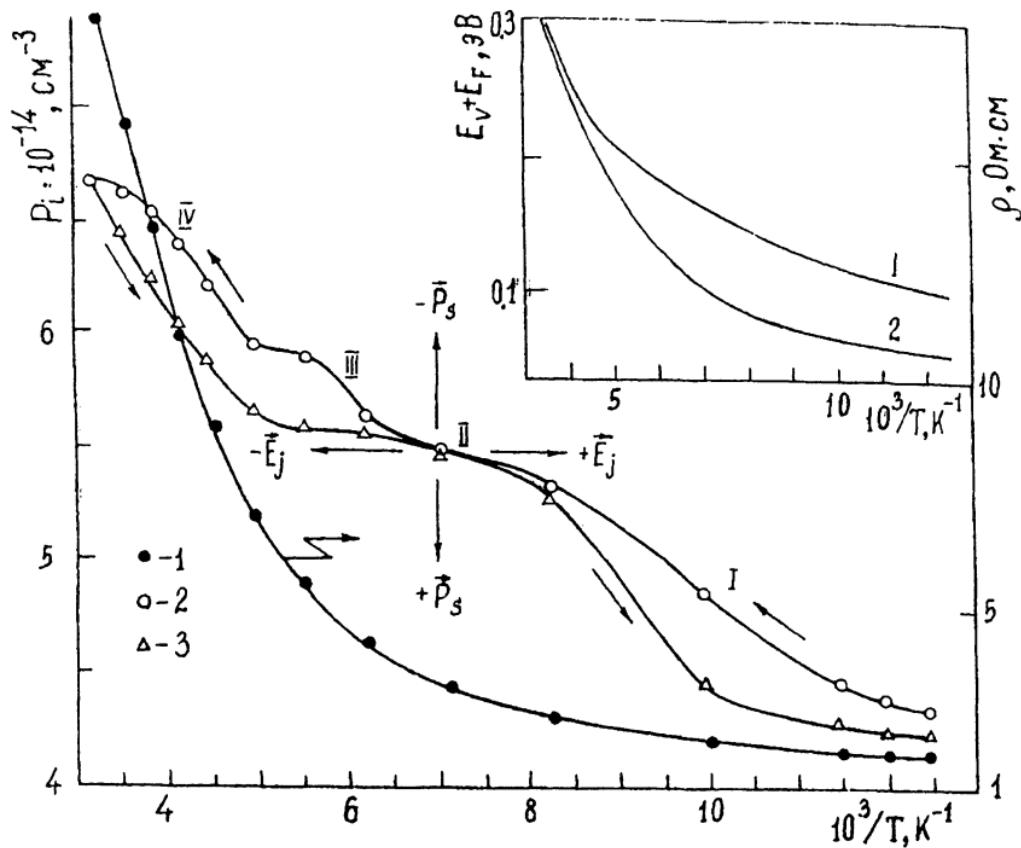


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  (1) и концентрации дырок в валентной зоне  $P_i$  (2, 3) для  $p\text{-Si}(B):\text{SiO}_2$ : 1 — нагрев образцов, 3 — охлаждение (направление изменения  $T$  по стрелкам вдоль кривых 2 и 3). При  $T_k = 142.9$  К стрелками указаны условные полярности электрического поля  $E_j$  и вектора спонтанной поляризации  $P_s$ , при ФП в  $\text{SiO}_2$ -включениях. На вставке: расчет уровня Ферми  $E_F$  от потолка “валентной” зоны в зависимости от  $T^{-1}$  для  $p\text{-Si}(B):\text{SiO}_2$  (1) и  $p\text{-Si}(B)$  (2, [9]).

тем захвата носителей заряда [7]. По температурным зависимостям  $P_i$  и  $n_i (10^3/T)$  в процессе нагрева от 80 до 300 К обнаружен ряд стадий, которые соответствуют для  $p\text{-Si}(B):\text{SiO}_2$  удалению дырок с локальных уровней дефектов в запрещенной зоне в валентную зону (рис. 1, кривая 2), а для  $n\text{-Si}(P):\text{SiO}_2$  — захвату электронов из зоны проводимости на уровня (рис. 2, кривая 2). Наблюдаемая полярность эффекта обмена носителями разного знака может реализовываться при внешнем воздействии на полупроводник [7]. В данном случае это обусловлено температурными процессами в  $\text{SiO}_2$ , имеющими отклик в ПДПО в результате сложной зависимости  $n_i, P_i(10^3/T) = f[E_j(T^{-1})]$ . В связи с аномальным “обратным” ходом  $n_i (10^3/T)$  значения энер-

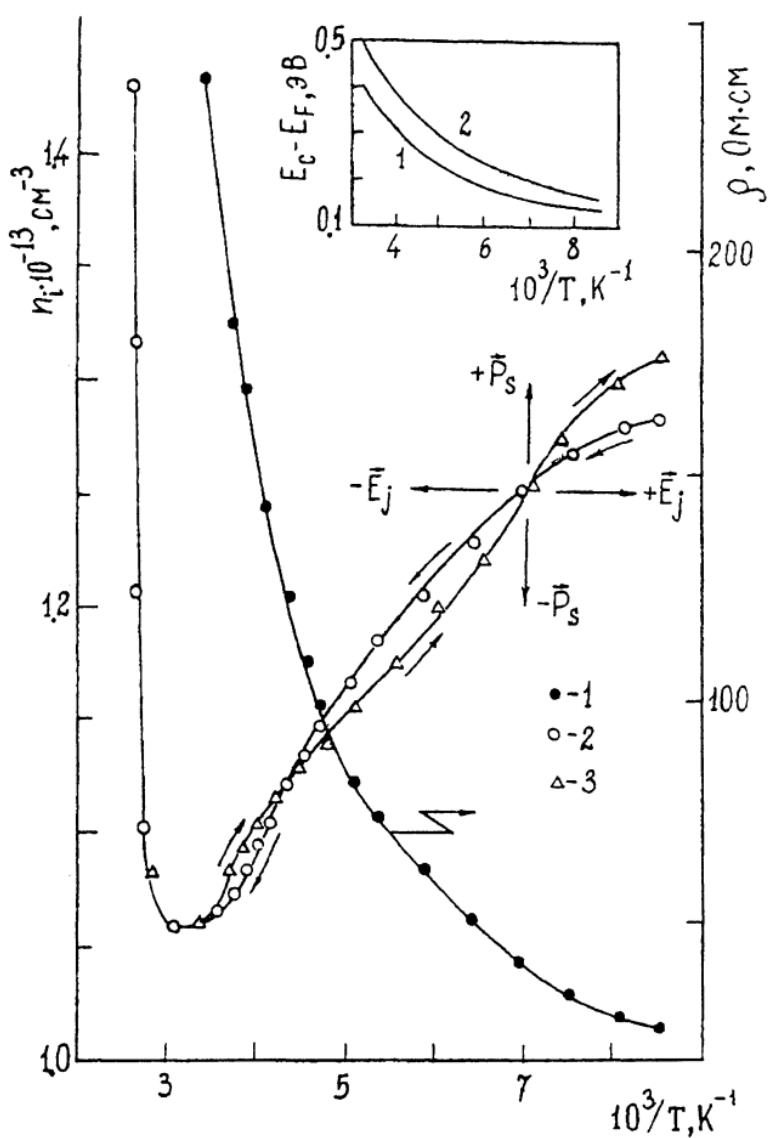


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  (1) и концентрации электронов в зоне проводимости  $n_i$  (2, 3) для  $n\text{-Si(P)}:\text{SiO}_2$ : 1 и 2 — нагрев образцов, 3 — охлаждение (направление изменения  $T$  по стрелкам вдоль кривых 2 и 3). При  $T_k = 142.9$  К стрелками указаны условные полярности электрического поля  $E_j$  и вектора спонтанной поляризации  $P_s$ , при ФП в  $\text{SiO}_2$ -включениях. На вставке: расчет уровня Ферми  $E_F$  от дна зоны проводимости в зависимости от  $T^{-1}$  для  $n\text{-Si(P)}:\text{SiO}_2$  (1) и  $n\text{-Si(P)}$  (2, [9]).

гий ионизации уровней  $E_i$  для стадий I-IV были определены только для  $p\text{-Si(B)}:\text{SiO}_2$  (от потолка валентной зоны  $E_v$  в эВ):  $E_I = +0.10(0)$ ,  $E_{II} = +0.12(5)$ ,  $E_{III} = +0.16(6)$ ,  $E_{IV} = +0.28(9)$ .

В процессе охлаждения образцов с той же скоростью изменения температуры, что и при нагревании, ход  $\rho_i$  и

$n_i(10^3/T)$  существенно отличается, образуя петли двуххлопесткового гистерезиса (рис. 1, 2, кривые 3, 2). Опосредованное наблюдение коэрцитивного эффекта на зависимостях  $p_i$ ,  $n_i(10^3/T)$ , связанного с инерционностью макроскопической дипольной поляризации  $P_i$  в  $\text{SiO}_2$ -включениях, указывает на реализацию сегнетоэлектрического фазового перехода ( $\Phi\Gamma$ ) в  $\text{SiO}_2$ -включениях при критической температуре  $T_k = 142.9\text{ K}$ . Анализируя характер петель диэлектрического гистерезиса [8] по отклику в  $p_i$ ,  $n_i(10^3/T)$ , ограничимся следующими выводами:

1)  $\text{SiO}_2$ -включения в Si соответствуют несимметричной фазе антисегнетоэлектрика. Действительно,  $\text{SiO}_2$ -включения находятся в матрице Si в упругосжатом состоянии [3] с искаженными относительно свободных  $\alpha$ -или  $\beta$ -фазы кварца параметрами элементарной ячейки  $a = 4.98\text{ \AA}$  и  $c = 5.87\text{ \AA}$  при комнатной температуре [4];

2) в результате антисегнетоэлектрического  $\Phi\Gamma$   $\text{SiO}_2$ -фазе появляется спонтанная поляризация  $P_s$ , знак которой при  $T_k = 142.9\text{ K}$  меняется на противоположный (переполяризация  $+P_s \rightarrow -P_s$ ). Причем условно положительному направлению  $+P_s(E_j)$  соответствует уменьшение концентрации дырок  $p_i$  в валентной зоне  $p\text{-Si}(B) : \text{SiO}_2$  (рис. 1) и увеличение концентрации электронов  $n_i$  в зоне проводимости  $n\text{-Si}(P) : \text{SiO}_2$  (рис. 2) в процессе охлаждения;

3) с ростом температуры  $T$  внутренние локализованные электрические поля  $E_j$  в  $n$ - и  $p\text{-Si} : \text{SiO}_2$  меняют знак  $+ \rightarrow -$  (условно), проходя через нулевое значение  $E_j = 0$  при переполяризации  $P_s$  в точке  $T_k$ . Ход  $\pm E_j(10^3/T)$  коррелирует с ростом  $p_i$  и аномальным снижением  $n_i$  в разрешенных зонах  $p$ - и  $n\text{-Si} : \text{SiO}_2$  соответственно в координатах  $P_s(E_j)$  (рис. 1, 2).

Электрочувствительной для образцов  $p\text{-Si}(B) : \text{SiO}_2$  реакцией на обратную переполяризацию  $-E_j \rightarrow +E_j$  в процессе охлаждения является изменение спектра дефектных состояний: отсутствие стадии III и некоторое увеличение энергии ионизации уровней  $E_I$  и  $E_{IV}$  (кривая 3, рис. 1) центров, пространственно локализованных в ПДПО в радиусе действия  $q_\pi$ . Зарядовое состояние каждого из них обусловлено двумя факторами: положением уровня Ферми  $E_F$  в запрещенной зоне Si и  $P_s(E_j)$  в  $\text{SiO}_2$ . Следовательно, в ПДПО возможна зависимость  $E_F(E_j)$ . Действительно, в области вымораживания носителей (80–300) К наблюдается разнополярное смещение уровня Ферми в  $p$ - и  $n\text{-Si} : \text{SiO}_2$ . Данные по  $E_F(p_i, T^{-1})$  и  $E_F(n_i, T^{-1})$ , рассчитанные по [7], представлены на вставках рис. 1 и 2. Для срав-

нения приведен расчет  $E_F$ , выполненный в [9] для  $p\text{-Si(B)}$  и  $n\text{-Si(P)}$  с "чистой" запрещенной зоной с идентичными значениями  $p_i$  и  $n_i$  и перестроенный в координаты  $E_F(10^3/T)$  (кривая 2, вставки на рис. 1, 2). Для каждой пары кривых фактор вырождения брался одинаковым и соответствовал  $g = 4$  для  $p$ -типа и  $g = 2$  для  $n$ -типа. Видно, что значения  $E_F$  для  $p\text{-Si(B)} : \text{SiO}_2$  лежат существенно ближе к середине запрещенной зоны  $E_g = 2$ , чем для  $p\text{-Si(B)}$ , имеют наибольшее расхождение в области стадии II при  $T_k$  с тенденцией к схождению при  $T < 80\text{ K}$ , по-видимому при завершении  $\Phi\text{P } \gamma \rightarrow \beta$  в  $\text{SiO}_2$  при  $T = 71\text{ K}$  [1]. Для  $n\text{-Si(P)} : \text{SiO}_2$  ход зависимости  $E_F(10^3/T)$  идет ближе ко дну зоны проводимости, чем для  $n\text{-Si(P)}$ . Таким образом, аномальный ход  $E_F(T^{-1})$  налицо не только в  $n\text{-Si} : \text{SiO}_2$ , где это было очевидным по "обратному" ходу  $n_1(10^3/T)$  (рис. 1, кривая 2), но и в  $p\text{-Si} : \text{SiO}_2$ . И аномальность эта связана с пиннингом уровня Ферми в ПДПО  $\pm \Delta E_F|_{\text{ПДПО}} = E_F|_{\text{Si:SiO}_2} - E_F|_{\text{Si}}$ , так как  $\pm E_F|_{\text{Si:SiO}_2} = f(\mp E_j|_{\text{SiO}_2})$  в соответствии со знаком и величиной поля смещения на гетерофазной границе  $\text{Si-SiO}_2$  и типом проводимости Si. Это обстоятельство определяет зарядовое состояние декорирующих  $\text{SiO}_2$  дефектов и отражает изменение электронной температуры  $T_e$  в ПДПО, когда распределение свободных носителей по энергии  $\epsilon$  описывается функцией Максвелла-Больцмана  $f \sim \exp(-\epsilon/kT_e)$  [7].

Получено, что характер кинетических процессов в  $n$ - и  $p\text{-Si} : \text{SiO}_2$  свидетельствует об активационном типе токопереноса в области немонотонности зависимостей  $n_i$ ,  $p_i$ ,  $\rho(I_{\text{обр}})$  при линейной  $I_{\text{обр}}(E_{\text{эфф}})$  в диапазоне малых токов  $I_{\text{обр}} = (0.2\text{--}0.7)\text{ mA}$  при стабилизированном постоянном напряжении питания образцов. Для  $p\text{-Si(B)} : \text{SiO}_2$   $I_{\text{обр}}$  в рассматриваемом случае описывается эмпирическим выражением

$$I_{\text{обр}} = C(E_j) [\exp(-\Delta E_F/kT)]^{0.42},$$

где  $\Delta E_F$  — смещение уровня Ферми в области немонотонности  $p_i$ ,  $\rho(E_{\text{эфф}})$ , а  $E_{\text{эфф}}$  — эффективное значение напряженности электрического поля в образце в момент измерения; предэкспоненциальный фактор  $C(E_j)$  возрастает до 4 порядков с увеличением  $\rho$  от 2 до 200 Ом·см. Очевидно, что здесь смещение  $\Delta E_F = \Delta E_F|_{\text{ПДПО}}$ . То обстоятельство, что при линейной зависимости  $I_{\text{обр}}(E_{\text{эфф}})$  имеют место немонотонности  $p_i$ ,  $n_i$ ,  $\rho(E_{\text{эфф}})$ , свидетельствует об одновременном токопереносе зарядами с разными эффективными массами [7]. В данном случае в матрице Si  $p_i$  и  $n_i$  находятся в тепловом равновесии с решеткой Si, а ПДПО температура носителей  $T_e$  отличается, так как  $p_i$ ,  $n_i$  ( $E_j$ ).

В качестве резюме отметим, что электрические свойства материала  $\text{Si} : \text{SiO}_2$  определяются наличием  $N$ -го количества субмикронных самосогласованных систем  $\text{Si}-\text{ПДПО}-\text{SiO}_2$  ( $N \approx 10^8 \text{ см}^{-2}$  в плоскости (111) Si [3]). Наиболее реактивным по отношению к внешним воздействиям следует считать сегнетоэлектрический параметр  $P_s(E_j)$   $\text{SiO}_2$  фазы в кремнии, температурная переполяризация которого при ФП приводит к вынужденной перезарядке декорирующих дефектов и изменению спектра электронно-дырочных состояний в запрещенной зоне  $\text{SiO} : \text{SiO}_2$ .

### Список литературы

- [1] Малышев В.А. //ФТП. 1974. Т. 8. № 2. С. 148–153.
- [2] Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. М.: Мир, 1984. 475 с.
- [3] Кюйт Р.П., Ситникова А.А., Сорокин Л.М. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 3. С. 673–677.
- [4] Юнусов М.С., Абдурахманова С.Н., Зайковская М.А., Каланов М.У. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. № 2. С. 61–64.
- [5] Калинушкин В.П. // Труды института общей физики АН СССР. 1986. Т. 4. С. 3–59.
- [6] Горюховатский Ю.А. Основы термополяризационного анализа. М.: Наука, 1981. 173 с.
- [7] Зеегер К. Физика полупроводников. М.: Мир, 1977. 615 с.
- [8] Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
- [9] Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов. М.: Энергия, 1973. 656 с.

Институт ядерной физики  
АН Узбекистана  
Ташкент

Поступило в Редакцию  
15 марта 1996 г.