

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ТЕРМОДОНОРОВ В КРЕМНИИ

Неймаш В. Б., Саган Т. Р., Цмоць В. М., Шаховцов В. И.,
Шиндич В. Л., Штым В. С.

Методика измерения магнитной восприимчивости (МВ) с помощью весов Фарадея применена в комплексе с гальваномагнитными измерениями для изучения свойств кислородных термодоноров (ТД) в кремнии. Обнаружено появление парамагнитной и ферромагнитной составляющих МВ при температурах ниже 180 °С, коррелирующих с концентрацией ТД. Сравнительный анализ температурных зависимостей МВ и концентрации свободных электронов свидетельствует об ответственности однократно заряженных ТД за парамагнитную составляющую МВ. Нелинейные полевые зависимости МВ объясняются магнитным упорядочением ТД в результате обменного взаимодействия между термодонорами, находящимися в скоплениях с локальной концентрацией 10^{18} – 10^{20} см⁻³. Аномальное уменьшение холловской подвижности в облученном электроном Si, содержащем ТД, интерпретируется как проявление электрической неоднородности материала, обусловленной скоплениями ТД. Из температурных зависимостей подвижности оценены размеры скоплений ТД $R \leq 10^{-5}$ см.

Межузельный кислород (О) является основной технологической примесью в современном кремнии. Его концентрация составляет $\sim 10^{18}$ см⁻³ в кристаллах, выращенных по методу Чохральского, и $\sim 10^{16}$ см⁻³ в случае бестигельной зонной плавки. Не будучи электрически активной примесью, О оказывает определяющее влияние на поведение электрических и рекомбинационных параметров кремния при термообработках и под облучением. Это связано с тем, что атомы кислорода входят в состав основных термических и радиационных дефектов. Интерес к изучению природы и свойств этих дефектов стимулируется практическими потребностями развития технологии производства электронных устройств на основе кремния. По мере накопления и углубления знаний по данной тематике постоянно возникает потребность в привлечении все новых экспериментальных методик. С одной стороны, это связано с постоянной «выработкой» класса задач, решаемых существующими методами, с другой — с возникновением новых объектов исследований или качественно иных подходов, для которых традиционные методики оказываются принципиально неприменимыми. В частности, по мере миниатюризации рабочих элементов твердотельных приборов возникает проблема контроля за неоднородностью распределения примеси кислорода в кремнии. Актуальным становится обнаружение локальных флуктуаций концентрации кислорода, измеряемых единицами и десятками долями микрометра. В этом отношении особый интерес представляет изучение возможности нерезонансных магнитных методов для исследования термических и радиационных дефектов. Это обусловлено их применимостью для контроля за коллективным взаимодействием точечных дефектов или воздействием группы дефектов как целостного образования на те или иные физические характеристики кристалла. В настоящей работе предпринята попытка выяснить возможности применения методики измерения магнитной восприимчивости вещества с помощью весов Фарадея в комплексе с гальваномагнитными измерениями к изучению свойств кислородосодержащих термодоноров в кремнии.

Использованы образцы серийного *n*-кремния марки КЭФ-45 с исходным интегральным содержанием кислорода $N_O = (9 \div 11) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, углерода $N_C \leq 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Величины N_O и N_C определялись по ИК поглощению. Исходная концентрация свободных электронов при 300 К составляла $7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

С помощью термообработки (ТО) при $(450 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 5–140 ч формировались кислородосодержащие термодоноры (ТД) в материале КЭФ-45. Термообработанные и контрольные образцы подвергались электронному облучению. Энергия электронов $E = 3 \text{ МэВ}$, доза $\Phi = 10^{14} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Контроль за накоплением ТД и радиационных дефектов осуществлялся по температурным зависимостям эффекта Холла. На исходных и термообработанных образцах кремния проводились измерения полевых и температурных зависимостей магнитной восприимчивости (МВ) с помощью методики, описанной в [1]. Температурные зависимости МВ измерялись в диапазоне 80–300 К. Относительная погрешность измерений не более 3%, чувствительность $5 \cdot 10^{15}$ магнетонов Бора/см³. Измерялась полная магнитная восприимчивость (χ), которую в дальнейшем будем называть МВ, опуская термин «полная».

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости концентрации свободных электронов в исходных и термообработанных образцах. Видно, что с увеличением длительности ТО растет концентрация двухзарядных доноров.

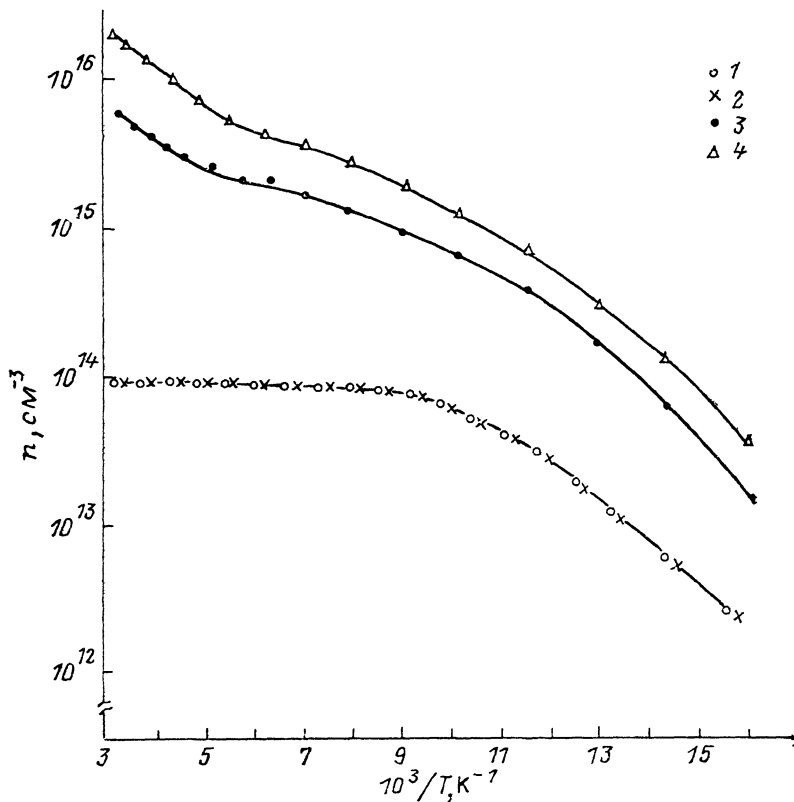


Рис. 1. Температурные зависимости концентрации свободных электронов в исходном (1, 2) и термообработанном (3, 4) при 450°C кремнии в течение 70 (3) и 140 ч (4).

На рис. 2 приведены зависимости МВ от напряженности магнитного поля в исходных образцах при температурах 80 и 300 К. Видно, что при обеих температурах МВ не зависит от поля и по порядку величины соответствует ха-

ракетным значениям для диамагнетика. Примем полученное значение МВ исходного образца за восприимчивость решетки ($\chi^{\text{рем}}$).

На рис. 3 приведены аналогичные зависимости для образцов, прошедших ТО при 450 °С в течение 50 и 140 ч.

Видно, что такая ТО не влияет на МВ при 300 К, но изменяет поведение МВ при 80 К. Во-первых, появляется нелинейная полевая зависимость МВ, во-вторых, диамагнетизм образцов в области насыщения зависимостей $\chi(H)$ уменьшается на величину $d\chi$, что соответствует возникновению парамагнитной составляющей. Амплитуда полевой зависимости $\Delta\chi$ и величина парамагнитной составляющей коррелируют с длительностью ТО.

ТО при 1000 °С в течение 45 мин образцов, содержащих ТД, полностью устраняет полевые зависимости МВ, парамагнитную составляющую, а зависимость $n(10^3/T)$ приобретает вид, характерный для исходных образцов, т. е. отжиг ТД приводит к восстановлению магнитных свойств кремния. С учетом корреляции $d\chi$ и $\Delta\chi$ с концентрацией ТД, на наш взгляд, это означает ответственность именно термодоноров за изменение МВ после ТО при 450 °С.

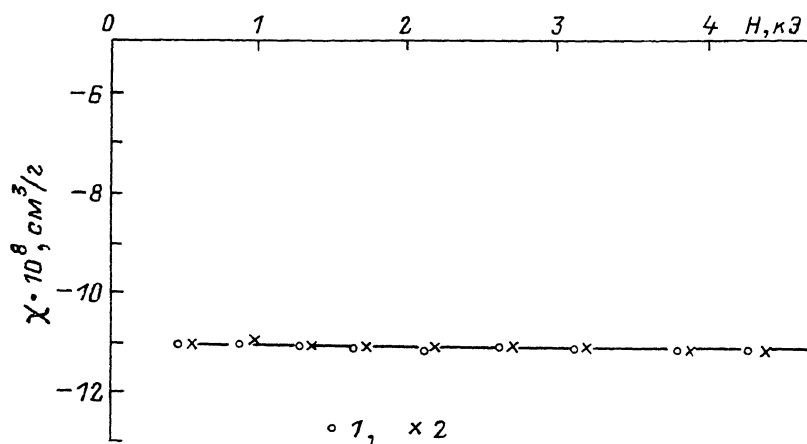


Рис. 2. Зависимости МВ от напряженности магнитного поля в исходном кремнии.

$T, K: 1 - 300, 2 - 80.$

Возникновение парамагнитной составляющей $d\chi$ можно объяснить парамагнетизмом неспаренных спинов электронов, вымораживающихся на глубокий уровень ТД при снижении температуры от 300 до 80 К.

Как видно из рис. 3, полевые зависимости МВ имеют вид, характерный для ферромагнетиков или других материалов с магнитным упорядочением кооперативного характера.

Обозначим через $\chi^{\text{пар}}$ парамагнитную составляющую, ответственную за величину параметра $d\chi$, а через $\chi^{\text{нл}}$ нелинейную компоненту МВ, соответствующую магнитно упорядоченным центрам. Тогда экспериментальную зависимость $\chi(H)$ можно представить в виде суммы

$$\chi(H) = \chi^{\text{рем}} + \chi^{\text{пар}} + \chi^{\text{нл}}.$$

На рис. 4 приведены температурные зависимости параметра $\Delta\chi$ при $H = 0.3$ кЭ и степени заполнения глубокого уровня ТД $E_c - 0.15$ эВ в образце, прошедшем ТО при 450 °С в течение 140 ч. Видно, что полевые зависимости МВ возникают при температурах ниже 180 К, когда основная часть уровня $E_c - 0.15$ уже выморозена (~90 %), т. е. присутствие электронов на глубоком уровне ТД является необходимой, но не достаточной причиной для их магнитного упорядочения. Видимо, существует некоторая критическая температура, выше которой магнитное упорядочение ТД не наступает.

Нелинейные полевые зависимости МВ в области слабых полей характерны для ферромагнетиков и других материалов, содержащих магнитные центры, связанные друг с другом. Анализ основных механизмов магнитного упорядо-

чения [2] свидетельствует о том, что для объяснения результатов нашего эксперимента наиболее применимо магнитное упорядочение термодоноров в результате прямого обменного взаимодействия. Однако для установления прямого обменного взаимодействия между отдельными парамагнитными центрами необходимо частичное перекрытие их электронноволновых функций. При радиусе волновой функции электрона на центре с энергией ионизации около 0.15 эВ порядка $10-100 \text{ \AA}$ для их перекрытия требуется концентрация центров порядка $10^{18}-10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Концентрация же термодоноров, определенная из холловских измерений, лишь около 10^{16} см^{-3} . Это противоречие снимается, если предположить, что ТД находятся в скоплениях, где их локальная концентрация достигает величины, необходимой для установления обменного взаимодействия.

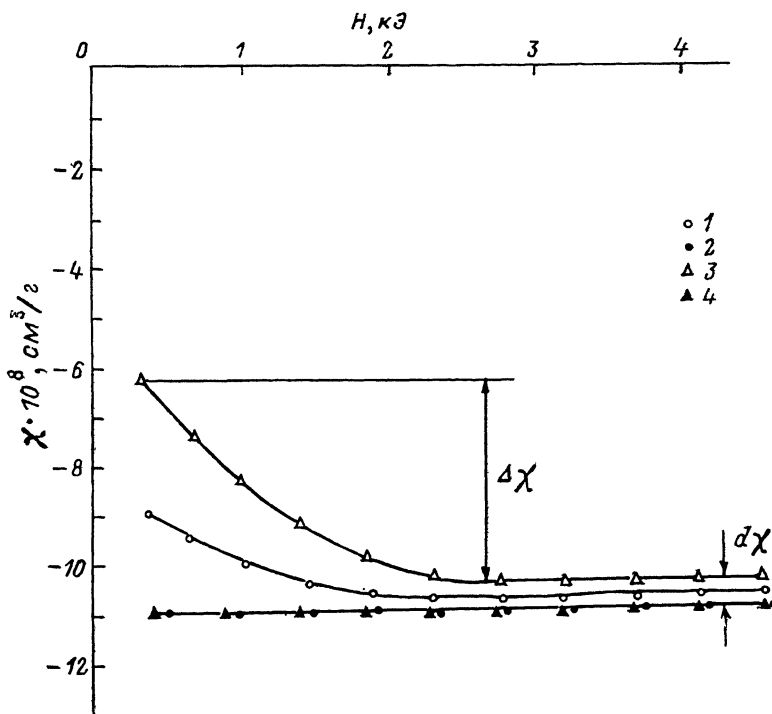


Рис. 3. Зависимости МВ от напряженности магнитного поля в термообработанном при 450 °С кремнии в течение 70 (1, 2) и 140 ч (3, 4).

$T, \text{ K}: 1, 3 - 80; 2, 4 - 300.$

Дополнительным аргументом в пользу такого предположения могут служить следующие результаты по исследованию влияния ТД на холловскую подвижность в облученном *n*-кремнии. На рис. 5, а приведены температурные зависимости подвижности в облученном кремнии, содержащем различные концентрации термодоноров, а также в исходном и контрольном кремнии. Видно, что в отличие от исходного, содержащего ТД (до облучения) и облученного кремния, легированного фосфором, в облученном кремнии с термодонорами наблюдается резкое уменьшение подвижности в области температур фононного рассеяния. Подобные «загибы» подвижности характерны для облученного кремния, который содержит в себе электрические неоднородности [3]. Механизм такого влияния неоднородностей на подвижность состоит в следующем: облучением создаются некомпенсирующие радиационные дефекты. При снижении температуры происходит резкая компенсация материала за счет «вымораживания» электронов на уровень А-центра (основного радиационного дефекта в тигельном кремнии). Вследствие компенсации увеличиваются длина Дебая и соответственно размеры областей пространственного заряда (ОПЗ), создаваемые электрическими неоднородностями. ОПЗ искривляют дрейф носителей тока во внешнем электри-

ческом поле, что является причиной уменьшения подвижности. Объем кристалла, занимаемый ОПЗ и непроницаемый для носителей, определяется не только размером отдельной ОПЗ, но и их общей концентрацией. Поэтому действие рассматриваемого механизма (при снижении температуры) начинается

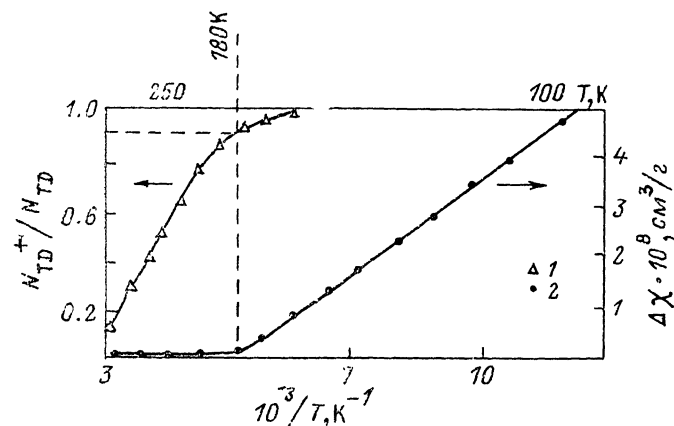


Рис. 4. Температурные зависимости заполнения электронами уровня ТД $E_c - 0.15$ эВ (1), амплитуды полевой зависимости МВ (2).

тем раньше, чем больше компенсирующих дефектов и больше концентрация электрических неоднородностей. В нашем случае это соответствует тому, что точка перегиба на зависимостях $\mu(T)$ смещается в сторону высоких температур

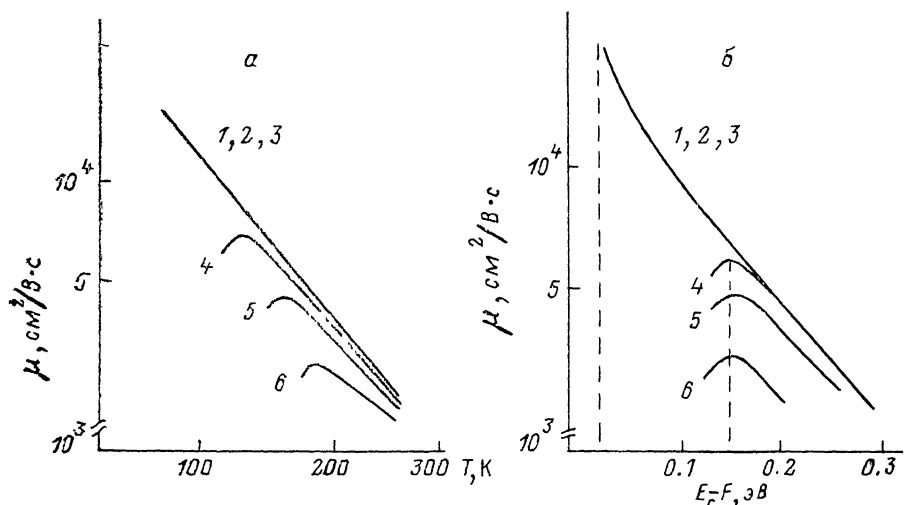


Рис. 5. Зависимости холловской подвижности от температуры (а) и положения уровня Ферми (б).

1 — $N_{TD} = 0$, $N_P = 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $\Phi = 0$; 2 — $N_{TD} = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $N_P = 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $\Phi = 0$; 3 — $N_{TD} = 0$, $N_P = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $\Phi = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 4 — $N_{TD} = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $N_P = 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $\Phi = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 5 — $N_{TD} = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $N_P = 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $\Phi = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 6 — $N_{TD} = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N_P = 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $\Phi = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

как с ростом дозы облучения, так и с увеличением концентрации термодоноров.

На рис. 5, б приведены зависимости подвижности от положения уровня Ферми. Использование таких координат удобно тем, что учитывается одновременное влияние трех факторов: концентрации термодоноров, компенсирующих радиационных дефектов и температуры измерения. Видно, что во всех слу-

чаяя перегиб зависимостей $\mu(F)$ происходит в интервале положений уровня Ферми, соответствующем перезарядке А-центра. Это является дополнительным свидетельством применимости рассматриваемого механизма для объяснения поведения подвижности.

Данная качественная модель позволяет оценить размеры обусловленных термодонорами электрических неоднородностей, влияющих на подвижность. Очевидно, что радиус области пространственного заряда, непроницаемой для носителей при температуре, соответствующей началу перегиба зависимостей $\mu(T)$, по порядку величины не превышает длину Дебая при этой температуре. В противном случае изменение длины Дебая вследствие компенсации А-центрами не привело бы к существенному увеличению ОПЗ неоднородностей. Отсюда можно оценить размер термодонорных скоплений, величина которых не может превышать размер ОПЗ. Такая оценка дает величину $\leq 10^{-5}$ см. Существование подобных скоплений термодоноров может быть результатом микронеоднородностей в распределении межузельного кислорода в исходном кремнии типа «облаков», наблюдаемых по малоугловому рассеянию инфракрасного света [4]. Это обстоятельство может разрешить известное противоречие между расчетной величиной коэффициента диффузии кислорода, получаемой из кинетики генерации ТД как однородно распределенных по кристаллу комплексов SiO_2 , и значительно меньшей величиной, получаемой из прямых экспериментов по диффузии. Действительно, при достаточно высокой локальной концентрации атомов кислорода в исходных кислородных облаках расстояния между ними может оказаться достаточным для образования термодонорных комплексов SiO_2 и при малых значениях коэффициента диффузии О.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Впервые обнаружено магнитное упорядочение кислородных термодоноров в кремнии.
2. Анализ экспериментальных данных по поведению магнитной восприимчивости и холловской подвижности в кремнии, содержащем термодоноры, позволяет сделать вывод о существовании скоплений с локальной концентрацией термодоноров 10^{18} — 10^{20} см^{-3} . Определенная часть этих скоплений имеет размеры $\leq 10^{-5}$ см и приводит к резкому уменьшению подвижности в облученном электронами кремнии.
3. Результаты работы свидетельствуют в пользу модели образования ТД Кайзера—Фриша—Рейса [5] без привлечения дополнительных предположений об ускоренной диффузии кислорода в кремнии при низких температурах.

Список литературы

- [1] Цмоць В. М., Войтусик М. Ю., Мельник В. М., Штым В. С. // Бюлл. изобретений и открытий. 1988. Т. 11. В. 185. С. 138—240.
- [2] Херд К. М. // УФН. 1984. Т. 142. В. 2. С. 331—335.
- [3] Пекар С. Л. // ФТТ. 1966. Т. 8. В. 4. С. 1116—1121.
- [4] Воронков В. В., Воронкова Г. И., Зубов Б. В., Калинушкин В. П., Климанов Е. А., Мурина Т. М., Прохоров А. М. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 5. С. 846.
- [5] Kaiser W., Frish H. L., Reiss H. // Phys. Rev. 1958. V. 112. N 5. P. 1546—1554.

Институт физики АН УССР
Киев

Получена 4.03.1991
Принята к печати 18.04.1991