

ОБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА ТЕРМОДОНОРОВ ПРИ ОТЖИГАХ НИЖЕ 550 °С В КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ ПО МЕТОДУ ЧОХРАЛЬСКОГО

Бабич В. М., Баран Н. П., Доценко Ю. П., Зотов К. И.,
Ковальчук В. Б., Максименко В. М.

С помощью эффекта Холла и метода ЭПР исследованы особенности процесса образования и свойства донорных центров (термодоноров), образованных в результате длительных (до 500 ч) отжигов в интервале температур $450 \div 550$ °С кристаллов n -Si(P) с различным содержанием примеси углерода, выращенных по методу Чохральского.

Установлено, что после длительных отжигов происходит разрушение семейства двухзарядных термодоноров с уровнями $E_1 = 60 \div 70$ и $E_2 = 120 \div 150$ мэВ, но одновременно с этим образуется два набора мелких однозарядных доноров иной природы, глубина уровней которых лежит в интервале $E_i = 24 \div 38$ мэВ. В работе предполагается возможная природа этих центров.

Введение. Известно, что термообработка кристаллов кремния, выращенных по методу Чохральского, в интервале $350 \div 550$ °С приводит к образованию донорных центров (термодоноров, ТД-I) [1,2]. Детальное изучение кинетики образования термодоноров показало, что их формирование в основном определяется начальной стадией процесса преципитации пересыщенного твердого раствора кислорода. На основании этого многие авторы пришли к выводу, что ТД-I — это небольшой кислородный комплекс, в состав которого, возможно, входят межузельные атомы кремния (Si_i). Привлечение к исследованию свойств термодоноров метода ИК спектроскопии позволило установить, что в процессе отжига в области $350 \div 550$ °С образуется набор (до 9 различных типов) двухзарядных доноров с близкими энергиями ионизации [52.9 ÷ 69.1 мэВ для нейтрального состояния (ТД-I)⁰ и 118 ÷ 156.3 мэВ для ионизированного (ТД-I)⁺] [3-5]. Причем с увеличением продолжительности отжига преимущественно образуются доноры с меньшей глубиной залегания уровня.

Однако в дальнейших работах было показано, что процесс образования термодоноров в интервале $450 \div 550$ °С, особенно при длительных временах отжига, является более сложным [6,7]. Как выяснилось, это связано с тем, что в результате отжига при указанных температурах наряду с семейством двухзарядных ТД-I образуется по крайней мере еще один набор мелких однозарядных термодоноров (МТД) с энергией ионизации $32.6 \div 37.4$ мэВ [8-10], которые по своим характеристикам близки к параметрам ТД-II, образующихся на ранней стадии отжига при 650 °С [11,12].

Настоящая работа посвящена выяснению особенностей процесса образования и изучению свойств термодоноров, образующихся в кислородсодержащих кристаллах n -Si(P) в результате длительных отжигов в области $450 \div 550$ °С.

1. Методика эксперимента

В работе исследовались образцы, вырезанные из бездислокационных кристаллов n -Si(P), выращенных по методу Чохральского, имеющих следующие характеристики.

Кристалл I: $N_p = 1.4 \cdot 10^{14}$ см⁻³, $[O_i] = 9.5 \cdot 10^{17}$ см⁻³, $[C_s] = 3 \cdot 10^{16}$ см⁻³.

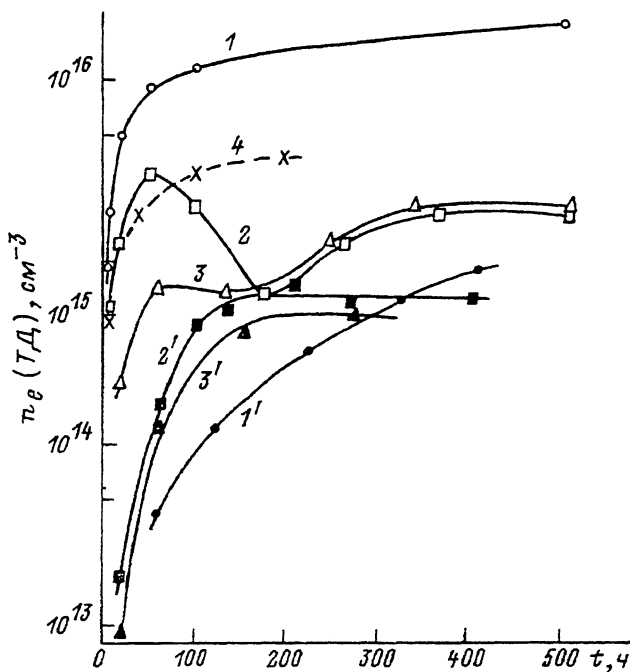


Рис. 1. Зависимости концентрации добавочных электронов проводимости (1—4), измеренных при 300 К, и парамагнитных центров (1'—3') в образцах из кристалла 1 от длительности отжига при различных температурах T .

T , °C: 1, 1' — 450, 2, 2' — 500, 3, 3' — 550, 4 — 650.

Кристалл 2: $N_p = 8.9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $[O_i] = 5.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $[C_s] = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Содержание кислорода и углерода в кристаллах определялось методом ИК спектроскопии с использованием калибровочных коэффициентов $K_O = 2.45 \cdot 10^{17}$ и $K_C = 1.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Концентрация остаточных акцепторных примесей в этих кристаллах составляла $\leq 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Термодоноры в исследуемых образцах создавались термообработками при 450, 500 и 550 °C длительностью до 500 ч. Разрушение ТД-I осуществлялось отжигом в интервале 650 ÷ 750 °C.

Концентрация и энергия ионизации донорных центров определялись с использованием эффекта Холла, а оценка концентрации и параметров парамагнитных центров проводилась методом ЭПР при $T_{изм} < 20 \text{ К}$.

2. Экспериментальные результаты

О сложных процессах образования термодоноров при отжигах в интервале 450 ÷ 550 °C можно судить из данных, представленных на рис. 1. На этом рисунке приведены зависимости концентрации добавочных электронов проводимости $n_e(\text{ТД}) = n_e(t) - N_p$ в образцах из кристалла 1 от длительности отжига при различных температурах (кривые 1—3). Данные были получены из измерений эффекта Холла при 300 К.

Немонотонный вид кинетики образования ТД-I при 500 и 550 °C (кривые 2 и 3) с максимумами при длительностях отжига 50 ÷ 100 ч по своему виду аналогичен кинетикам образования термодоноров, полученным в работах [2.6,7]. Из этих кривых видно, что после достижения максимума величина $n_e(\text{ТД})$ с длительностью отжига уменьшается. По нашему мнению, это связано с тем, что в процессе отжига термодоноры перерастают в более крупные комплексы, вследствие чего изменяется структура их ядра, что приводит к потере донорной

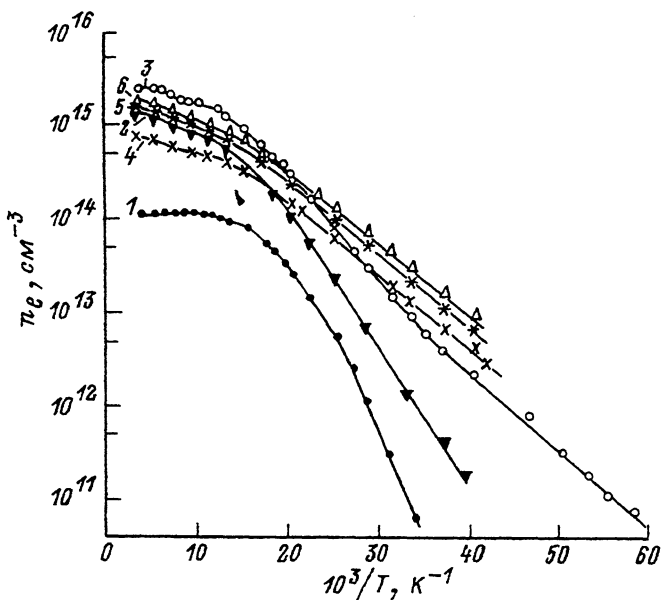


Рис. 2. Температурные зависимости концентрации электронов проводимости в образцах из кристалла I, прошедших отжиги различной длительности t при 500°C .

t , ч: 1 — исходный образец (до отжига), 2 — 20, 3 — 51, 4 — 175, 5 — 263, 6 — 400.

активности. Однако при дальнейшем отжиге n_e (ТД) снова увеличивается, что связано, как будет показано далее, с образованием донорных центров нового типа. Следует отметить, что для 450°C характерного максимума концентрации электронов проводимости достигнуто не было, поскольку он, согласно данным работы [6], должен наблюдаться при длительностях термообработки ~ 1000 ч.

Кривые 1'—3' (рис. 1) соответствуют кинетикам накопления парамагнитных центров в образцах из кристалла I, отождествляемых нами с однозарядными термодонорами [8]. Видно, что эти зависимости имеют монотонный характер, причем концентрация парамагнитных центров, особенно при малых длительностях отжига, значительно меньше величины n_e (ТД). Причина такого различия заключается в том, что в процессе отжига образуется значительная концентрация двухзарядных ТД-I, которые в кристаллах n -Si(P) методом ЭПР не регистрируются.

Аналогичное исследование кинетики образования термодоноров в образцах с большим содержанием примеси углерода (кристалл 2) показывает, что в этих образцах с увеличением длительности термообработки происходит лишь монотонное увеличение концентрации термодоноров. Причем кинетика образования ТД-I, измеренная с помощью эффекта Холла при 300 K , практически совпадает с кинетикой накопления парамагнитных центров в этих образцах.

Для получения более детальной информации о типах образующихся термодоноров проводились измерения температурной зависимости концентрации электронов проводимости в образцах с помощью эффекта Холла в области температур $15 \div 300\text{ K}$ (рис. 2, 3). На рис. 2 приведены зависимости $n_e = f(1/T)$ для образцов из кристалла I, прошедших отжиги различной длительности при 500°C . Анализ кривых показывает, что при длительности отжига до 100 ч в таких образцах образуется набор хорошо изученных двухзарядных ТД-I с уровнями $E_1 = 60 \div 70$ и $E_2 = 120 \div 150$ мэВ (кривая 2). При увеличении длительности отжига концентрация двухзарядных ТД-I уменьшается, но при этом образуется набор мелких донорных центров (МТД) с энергией ионизации уровней $E_i < E_p = 44$ мэВ (кривые 3—6). Подгонка теоретической кривой $n_e = f(1/T)$, согласно теории, представленной в [13], к экспериментальным значениям позволила нам установить, что в процессе таких отжигов образуется набор МТД с $E_i > 32$ мэВ. Это

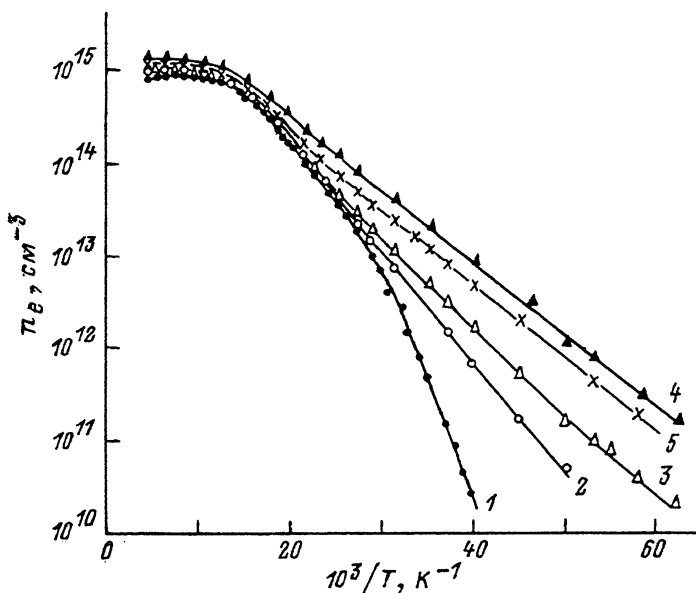


Рис. 3. Температурные зависимости концентрации электронов проводимости в образцах из кристалла 2, прошедших отжига различной длительности t при 500°C .

t , ч: 1 — исходный образец (до отжига), 2 — 51, 3 — 136, 4 — 263, 5 — 505.

согласуется с данными работ [9,10], полученными методами ИК и фототермоионизационной спектроскопии, согласно которым при отжиге кремния, выращенного по методу Чохральского, в данном интервале температур образуется набор МТД с уровнями, лежащими в диапазоне $32.6 \div 37.4$ мэВ. Следует отметить, что с увеличением температуры отжига до 550°C характер зависимости $n_e = f(1/T)$ не изменяется, но в этом случае набор МТД является более широким с энергией ионизации до $E_i > 24$ мэВ.

На рис. 3 представлены зависимости $n_e = f(1/T)$ для образцов из кристалла 2, прошедших отжига при 500°C . Из высокотемпературной части кривых 2—5 видно, что в таких образцах в процессе отжига длительностью до 500 ч двухзарядные ТД-I практически не создаются, а наблюдается лишь образование набора МТД с $E_i > 32$ мэВ, подобного набору МТД в образцах из кристалла 1. Причем с помощью метода фото-ЭПР было установлено, что во время таких отжигов акцепторы в кристалле 2 не образуются. Полное подавление процесса образования двухзарядных ТД-I в образцах из этого кристалла объясняется наличием в них большой концентрации примеси углерода ($[C_s] = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) [14]. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что углерод оказывает принципиально разное воздействие на процессы образования ТД-I и МТД, подавляя первые и не оказывая существенного влияния на вторые.

Следовательно, ТД-I и МТД имеют совершенно разную природу, а не являются различной стадией развития в процессе отжига одного и того же дефекта, как это было предложено в [7]. Подтверждением этого вывода является вид зависимостей $n_e = f(1/T)$ для образцов из кристалла 2 (рис. 3), из которых видно, что новые донорные центры образуются в отсутствие двухзарядных ТД-I.

Параллельно методом ЭПР также проводилось исследование образцов из обоих кристаллов, прошедших аналогичные отжиги различной длительности в интервале $450 \div 550^\circ\text{C}$. Анализ спектров ЭПР показывает, что как для кристалла 1, так и для кристалла 2 в процессе отжига (при всех температурах) образуется набор парамагнитных центров, соответствующий однозарядным донорам. Установлено, что с увеличением длительности термообработки эффективный g -фактор изменяется от 1.9985 до 1.9993, а форма линии ЭПР преобразуется от

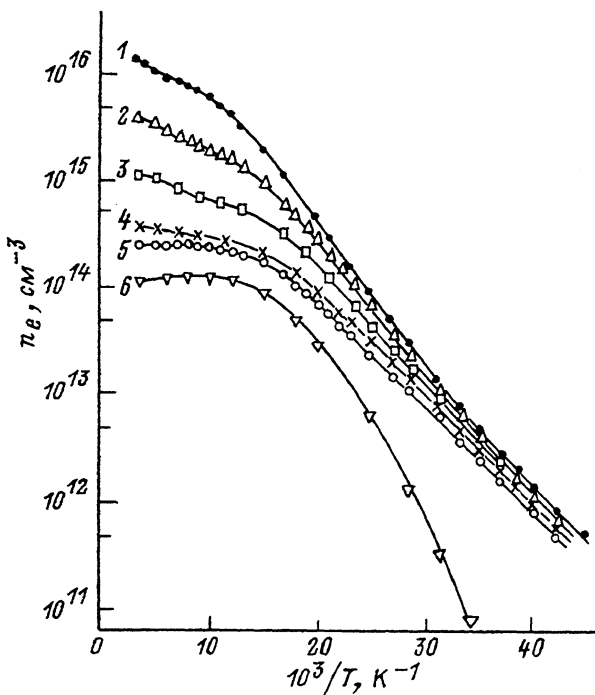


Рис. 4. Температурные зависимости концентрации электронов проводимости в образцах из кристалла I после аннигиляции ТД-I.

1 — (450 °С, 500 ч) — А, 2 — А + (650 °С, 6 мин), 3 — А + (650 °С, 24 мин), 4 — А + (650 °С, 140 мин), 5 — А + (650 °С, 140 мин) + (750 °С, 10 мин), 6 — исходный образец (до отжига).

симметричного вида к асимметричному, что указывает на присутствие набора центров с близкими g -факторами и ширинами линий.

Дополнительным подтверждением того, что при длинновременных отжигах в области 450 ÷ 550 °С образуется несколько типов донорных центров, являются результаты экспериментов по изучению процессов их разрушения при более высоких температурах (650 ÷ 750 °С).

На рис. 4 приведены зависимости $n_e = f(1/T)$ для образцов из кристалла I с различными типами термодоноров, созданных отжигом при 450 °С длительностью 500 ч и подвергнутых затем обработке при 650 °С в течение 3 ÷ 140 мин. Из рисунка видно, что с увеличением длительности отжига при 650 °С уменьшается концентрация термодоноров преимущественно за счет двухзарядных ТД-I. Однако даже самый длительный отжиг (140 мин) не приводит к полной аннигиляции двухзарядных ТД-I (кривая 4). Полное разрушение термодоноров этого типа происходит при кратковременном (10 мин) отжиге при 750 °С (кривая 5). После такого отжига остается значительная концентрация (до $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) МТД с $E_i = 37 \div 44 \text{ мэВ}$, которым соответствуют парамагнитные центры с $g \approx 1.9993$. Разрушение термодоноров в спектрах ЭПР регистрируется в виде аннигиляции парамагнитных центров и сопровождается изменением величины эффективного g -фактора. Уже после 8 мин отжига при 650 °С он изменяется от 1.9988 до 1.9993. Следовательно, наиболее термостабильными являются центры с наибольшим g -фактором (с наименьшей E_i).

Характерно, что полного разрушения однозарядных термодоноров с увеличением длительности отжига в интервале 650 ÷ 750 °С не наблюдается. После аннигиляции некоторой части этих центров (менее стабильных к высокотемпературным отжигам) дальнейший отжиг в указанном интервале температур приводит к возрастанию концентрации парамагнитных центров (рис. 5, кривые 1—5). Причем параметры вновь образующихся центров (g -факторы,

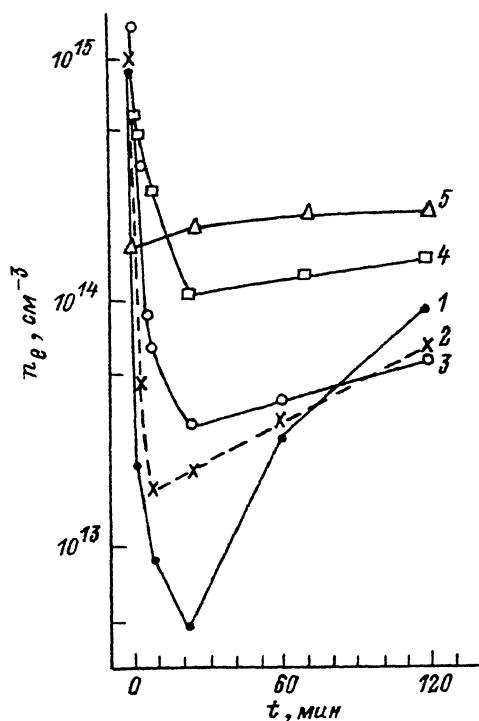


Рис. 5. Изменение концентрации парамагнитных центров в образцах из кристалла 1 от времени отжига при 720 °С, прошедших различные предварительные термообработки.

1 — 450 °С, 400 ч; 2 — 450 °С, 500 ч; 3 — 450 °С, 790 ч; 4 — 500 °С, 400 ч; 5 — 550 °С, 400 ч (образец из кристалла 2).

энергии ионизации уровней и др.) подобны параметрам центров, образованных при низкотемпературном отжиге и не разрушенных высокотемпературным отжигом. Состав набора МТД определяется как температурой их образования в диапазоне 450 ÷ 550 °С, так и длительностью отжига. Чем длительнее отжиг при данной температуре, тем больше образуется устойчивых к высокотемпературным отжигам однозарядных термодоноров (рис. 5, кривые 1—3). Кроме этого, более высокая температура отжига (при одинаковой длительности) также способствует образованию большей концентрации стабильных к высокотемпературному отжигу однозарядных донорных центров (ср. кривые 1 и 4 на рис. 5).

Анализируя результаты экспериментов по разрушению термодоноров и парамагнитных центров, а также сопоставляя их с данными работы [9], мы пришли к заключению, что в области 450 ÷ 550 °С в

кислородсодержащих кристаллах кремния образуется два набора МТД, различных по природе. Первый тип центров — это доноры с $E_i = 35 \div 38$ мэВ, проявляющиеся в спектрах ЭПР как парамагнитные центры с $g \approx 1.9988$. Эти доноры разрушаются полностью при 650 °С. Согласно данным работ [9,10], образование термодоноров этого типа обусловлено наличием в кристаллах Si, выращенных по методу Чохральского, примеси азота, атомы которого, возможно, входят в состав этих доноров.

Второй тип центров — это однозарядные термодоноры с энергией ионизации $E_i = 24 \div 34$ мэВ и с $g \approx 1.9993$, которые являются стабильными при 650 °С. С увеличением температуры отжига от 450 до 550 °С ширина набора этих центров увеличивается преимущественно за счет образования более мелких однозарядных доноров. По своим характеристикам (энергии ионизации, g -фактору, термостабильности и др.) этот тип доноров подобен ТД-II, которые образуются на начальной стадии отжига при 650 °С. Поэтому мы полагаем, что второй тип МТД имеет такую же природу, как и ТД-II.

В заключение отметим, что в результате длительных отжигов в интервале 450 ÷ 550 °С в кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского, наряду с семейством двухзарядных ТД-I с $E_1 = 60 \div 70$ и $E_2 = 120 \div 150$ мэВ образуется по крайней мере два набора мелких однозарядных донорных центров различной природы, глубина залегания уровней которых лежит в пределах $E_i = 24 \div 38$ мэВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Fuller C. S., Ditzenberger J. A., Hannay N. V., Buehler E. // Phys. Rev. 1954. V. 96. N 3. P. 833.
- [2] Kaiser W., Frisch H. L., Reiss H. // Phys. Rev. 1958. V. 112. N 5. P. 1546—1554.
- [3] Pajot B., Compain H., Lerouille J., Clerjaud B. // Physica B+C. 1983. V. 117-118. P. 110—112.
- [4] Oeder R., Wager P. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1983. V. 14. P. 171—175.
- [5] Suezawa M., Sumino K. // Phys. St. Sol. (a). 1984. V. 82. N 1. P. 235—242.
- [6] Kamiura Y., Hashimoto F., Yoneta M. // Mater. Sci. Forum. 1989. V. 38-41. P. 673—678.
- [7] Reichel J., Reiche M., Zuber E. // Phys. St. Sol. (a). 1990. V. 118. N 1. P. 85—97.

- [8] Бабич В. М., Баран Н. П., Ковальчук В. Б. // УФЖ. 1985. Т. 30. В. 9. С. 1405—1407.
- [9] Suezawa M., Sumino K., Harada H., Abe T. // Japan. J. Appl. Phys. 1986. V. 25. N 10. P. L859—L861.
- [10] Griffin J. A., Hartung J., Weber J., Navarro H., Genzel L. // Appl. Phys. A. 1989. V. 48. P. 41—47.
- [11] Babich V. M., Baran N. P., Bugai A. A., Konchits A. A., Kovalchuk V. B., Maksimenko V. M., Shanina B. D. // Phys. St. Sol. (a). 1988. V. 109. N 2. P. 537—547.
- [12] Bekman H. H. P. Th., Gregorkiewich T., van Vezep D. A., Ammerlaan C. A. J. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. N 11. P. 4404—4405.
- [13] Блекмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках. М., 1964. 392 с.
- [14] Bean A. R., Newman R. C. // J. Phys. Chem. Sol. 1972. V. 33. N 2. P. 255—268.

Институт полупроводников АН Украины
Киев

Получена 10.09.1991
Принята к печати 22.10.1991