

## КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ТЕРМОДОНОРОВ В КРИСТАЛЛАХ Si <Ge, O>

Бринкевич Д. И., Маркевич В. П., Мурин Л. И., Петров В. В.

Методом измерения эффекта Холла исследованы процессы образования термодоноров (ТД) при  $427^{\circ}\text{C}$  в кристаллах Si <O> и Si <Ge, O> с концентрацией кислорода и германия  $8.0 \cdot 10^{17}$  и  $1.2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  соответственно. Установлено, что подавление генерации ТД в Si <Ge, O> обусловлено увеличением характеристического времени образования как центров зарождения, так и ТД первых типов. Показано, что указанный эффект определяется уменьшением радиусов захвата подвижных частиц (атомов кислорода) данными комплексами. Экспериментальные результаты интерпретированы с учетом наличия в кристаллах Si <Ge, O> внутренних деформационных полей, создаваемых атомами изовалентной примеси.

Легирование кремния изовалентными примесями является одним из перспективных методов повышения его термической стабильности. Ранее рядом авторов [1–6] было показано, что при концентрациях  $\text{Ge} > 10^{19} \text{ см}^{-3}$  имеет место снижение эффективности генерации кислородосодержащих термодоноров (ТД), вводимых при  $T \sim 450^{\circ}\text{C}$ . Однако механизм влияния примесных атомов Ge на процессы образования ТД в [1–6] установлен не был. Цель настоящей работы — детальное исследование кинетики накопления ТД в кристаллах Si <Ge, O>.

### Методика эксперимента

Бездислокационные монокристаллы  $n\text{-Si : O}$  и  $n\text{-Si : (Ge, O)}$  ( $N_p \sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) выращивались методом Чохральского в идентичных условиях в атмосфере аргона. Образцы для исследований вырезались из верхней части слитков. Содержание Ge, согласно данным нейтронно-активационного анализа, составляло  $\sim 1.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Концентрации кислорода и углерода определялись оптическим методом по интенсивности соответствующих полос ИК поглощения при 9.1 и  $16.5 \mu\text{мкм}$  с использованием градуировочных коэффициентов  $3.3 \cdot 10^{17}$  и  $1.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  для примесей O и C соответственно и составляли:  $N_O = (8.0 - 8.2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;  $N_C = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Термообработка (ТО) при  $400$  и  $427^{\circ}\text{C}$  длительностью до  $100$  ч и предварительные термообработки (ПТО) при  $650^{\circ}\text{C}$  в течение  $30$  мин проводились на воздухе. Охлаждение образцов осуществлялось со скоростью  $\sim 100 \text{ К/с}$ . Концентрации термодоноров определялись из температурных зависимостей концентрации носителей заряда (ТЗКН). Поскольку ТД, образующиеся на начальных этапах ТО, являются бистабильными и обуславливают высокую фоточувствительность материала, для определения их концентрации измерялись как темновые ТЗКН, так и ТЗКН в условиях слабой внешней подсветки [7].

### Экспериментальные результаты

Согласно [4, 5, 8], наличие Ge в кристаллах Si в концентрациях до  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$  не оказывает существенного влияния на положение энергетических уровней термодоноров, образующихся при  $T \sim 450^{\circ}\text{C}$ . Проведенные нами исследования

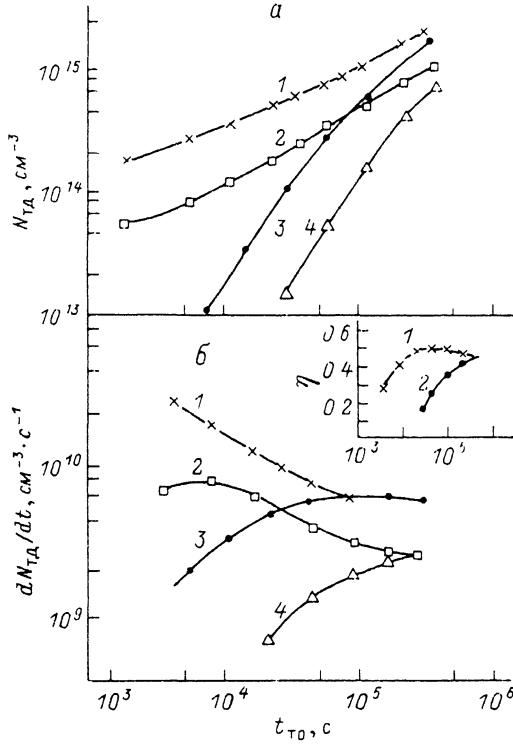


Рис. 1. Зависимость суммарной концентрации термодоноров (а) и скорости их генерации (б) от времени термообработки в кристаллах  $\text{Si}(\text{O})$  (1, 3) и  $\text{Si}(\text{Ge}, \text{O})$  (2, 4).

$T_{\text{TO}} = 427^\circ\text{C}$ . 1, 2 — исходные кристаллы; 3, 4 — после предварительной ТО при  $T = 650^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. На вставке показаны зависимости отношений скоростей генерации ТД в кристаллах  $\text{Si}(\text{Ge}, \text{O})$  и  $\text{Si}(\text{O})$  ( $\eta$ ) от времени ТО. 1 — для исходных кристаллов; 2 — для кристаллов, прошедших ПТО.

подтверждают данное заключение. ТЗКН для кристаллов  $\text{Si}(\text{Ge}, \text{O})$ , как исходных, так и прошедших ТО различной длительности, имели вид, типичный для кристаллов, содержащих двухзарядные ТД (уровни  $\sim E_c - 0.07$  эВ и  $\sim E_c - 0.15$  эВ). Не наблюдалось также и заметного изменения положения уровней двухэлектронного заполнения  $E(0/\text{H})$  бистабильных ТД (центров с  $U < 0$  [7, 9]). Это позволило идентичным образом определять концентрации ТД в кристаллах  $\text{Si}(\text{O})$  и  $\text{Si}(\text{Ge}, \text{O})$ .

Анализ ТЗКН для исходных кристаллов показал, что в кристаллах как  $\text{Si}(\text{O})$ , так и  $\text{Si}(\text{Ge}, \text{O})$  содержались так называемые «ростовые» ТД, т. е. ТД, образовавшиеся в процессе охлаждения выращиваемых слитков. Их содержание в кристаллах  $\text{Si}(\text{O})$  и  $\text{Si}(\text{Ge}, \text{O})$  заметно различалось и составляло  $\sim 1.2 \cdot 10^{14}$  и  $\sim 4.3 \cdot 10^{13}$   $\text{cm}^{-3}$  для кристаллов  $\text{Si}(\text{O})$  и  $\text{Si}(\text{Ge}, \text{O})$  соответственно. В связи с этим для стандартизации начальных условий эксперимента часть образцов была подвергнута кратковременным ПТО при  $650^\circ\text{C}$ , которые, как известно, приводят к отжигу как ростовых ТД, так и ростовых центров зарождения ТД [10, 11].

На рис. 1, а показано измерение суммарной концентрации ТД в кристаллах  $\text{Si}(\text{O})$  и  $\text{Si}(\text{Ge}, \text{O})$  (исходных и прошедших ПТО) в процессе ТО при  $427^\circ\text{C}$ . На рис. 1, б показаны зависимости скорости введения ТД от времени ТО для этих же кристаллов (скорость введения ТД определялась путем обычного численного дифференцирования).

Из представленных данных видно, что в кристаллах, легированных германием, эффективность введения ТД во всем исследованном интервале времени отжига

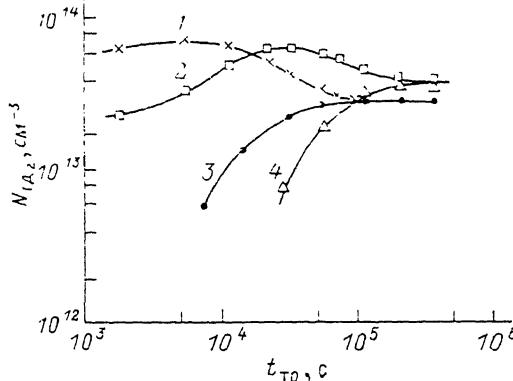


Рис. 2. Зависимость концентрации ТД<sub>2</sub> от времени термообработки в кристаллах Si <O> (1, 3) и Si<Ge, O> (2, 4).

$T_{TO} = 427 \text{ } ^\circ\text{C}$ . 1, 2 — исходные кристаллы; 3, 4 — после ПТО.

существенно снижена по сравнению с контрольным материалом. Заметно различается и характер изменения значений  $dN_{TD}/dt$  со временем ТО для исходных кристаллов: если в контрольном образце наблюдалось монотонное уменьшение скорости введения ТД с последующим выходом на стационарное значение, то в кристаллах Si <Ge, O> скорость введения ТД вначале увеличивалась и лишь после  $t_{TO} \approx 3 \text{ ч}$  происходило ее медленное снижение к стационарному значению, которое примерно в 2 раза ниже аналогичной величины для контрольного материала. В кристаллах Si <O> и Si <Ge, O>, прошедших предварительный отжиг при 650 °C, скорость генерации ТД при начальных временах ТО резко снижалась, причем этот эффект наиболее ярко выражен в кремнии, легированном германием. С возрастанием длительности отжига при 420 °C скорость генерации ТД как в Si <O>, так и Si <Ge, O> увеличивается, и при больших временах ТО выходит на те же, что и для исходных кристаллов, стационарные значения  $(dN_{TD}/dt)^c$ . При этом характеристическое время достижения значения  $(dN_{TD}/dt)^c$  для кристаллов Si <Ge, O> существенно превышает аналогичную величину для кристаллов Si <O>.

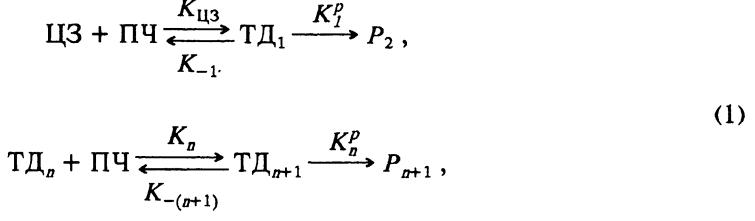
Бистабильность ТД первых типов и существенное различие в их основных параметрах позволяют раздельно определять концентрации этих центров из электрических измерений [7, 9]. Наиболее точно в исследуемых кристаллах определялась концентрация ТД<sub>2</sub> ( $\beta$ -центров [9]). Зависимости концентрации ТД<sub>2</sub> от времени ТО при 420 °C показаны на рис. 2. Видно, что эти зависимости для кристаллов Si <O> и Si <Ge, O> заметно различаются. Обращает на себя внимание и тот факт, что в кристаллах Si <Ge, O> значения стационарной концентрации ТД<sub>2</sub> выше, чем в кристаллах Si <O>.

### Анализ и обсуждение результатов

К настоящему времени проведены обширные исследования кинетики накопления термодоноров ( $T_{TO} = 300—500 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) в кристаллах Si <O> с использованием как электрических, так и оптических измерений (см., например, [10—14]). Обнаружено более 10 типов двухзарядных ТД. Формирование их происходит на основе центров зарождения (ЦЗ) путем последовательного присоединения дополнительных структурных единиц. Согласно [10, 11], центрами зарождения ТД являются электрически неактивные комплексы из трех атомов кислорода. Образуется ЦЗ в той же области температур, что и термодоноры. Подвижными частицами (ПЧ), формирующими ТД, вероятнее всего, являются одиночные атомы кислорода. Однако коэффициент диффузии ПЧ существенно (на несколько

порядков) превышает «нормальный» коэффициент диффузии кислорода в области температур 300–500 °C [12, 13, 15]. Предполагается, что к ускоренной диффузии кислорода в данной области температур могут приводить взаимодействие атомов O с другими примесями или собственными дефектами решетки [12, 13, 16], а также наличие метастабильных (слабо связанных с решеткой Si) состояний атомов O<sup>+</sup> [15].

В целом, согласно [10–14], процесс формирования всего семейства ТД может быть описан следующей схемой реакций:



где  $K_{\text{ЦЗ}}$  — константа скорости трансформации ЦЗ в ТД 1-го типа;  $K_n$  и  $K_{-n}$  — константы скоростей образования и диссоциации ТД  $n$ -типа,  $K_n^P$  — константы скоростей трансформации ТД <sub>$n$</sub>  в электрически неактивные комплексы  $P_n$  (трансформация  $\text{ТД}_n \rightarrow P_n$  может иметь место, например, в результате инжекции термодонорами междуузельных атомов Si [12]);  $n = 1, 2, \dots, N$  ( $N > 12$  [10, 14]).

Данной схеме реакций соответствует следующая система дифференциальных уравнений:

$$\frac{dN_{\text{ТД}}}{dt} = K_{\text{ЦЗ}}N_{\text{ПЧ}}N_{\text{ЦЗ}} - K_1N_{\text{ПЧ}}N_{\text{ТД}1} - K_{-1}N_{\text{ТД}1} - K_1^PN_{\text{ТД}1} + K_{-2}N_{\text{ТД}2}, \quad (2)$$

$$\frac{dN_{\text{ТД}}}{dt} K_{n-1}N_{\text{ПЧ}}N_{\text{ТД}(n-1)} - K_nN_{\text{ПЧ}}N_{\text{ТД}n} - K_{-n}N_{\text{ТД}n} - K_n^PN_{\text{ТД}n} + K_{-(n+1)}N_{\text{ТД}(n+1)},$$

где  $N_{\text{ЦЗ}}$ ,  $N_{\text{ПЧ}}$ ,  $N_{\text{ТД}n}$  — концентрации соответствующих центров;  $n = 2, 3, \dots, N$ .

На основании системы (2) легко получить уравнение, описывающее суммарную скорость генерации термодоноров:

$$\sum_{n=1} \frac{dN_{\text{ТД}n}}{dt} = K_{\text{ЦЗ}}N_{\text{ПЧ}}N_{\text{ЦЗ}} - K_1N_{\text{ПЧ}}N_{\text{ТД}1} - \sum_{n=1} K_n^PN_{\text{ТД}n}. \quad (3)$$

В соответствии с уравнением (3) снижение скорости генерации ТД при легировании кристаллов Si германием может быть связано либо с уменьшением скорости трансформации ЦЗ в ТД<sub>1</sub>, либо с увеличением вероятностей диссоциации ТД или их трансформации в электрически неактивные комплексы.

<sup>1</sup> В уравнении (3) не учитывается вклад диссоциации ТД <sub>$n$</sub> , поскольку концентрация ТД последних типов пренебрежимо мала вплоть до очень больших времен ТД [12–14].

Ранее в [10] показано, что на начальных стадиях формирования ТД, т. е. когда суммарная концентрация ТД не превышает 10—20% от ее максимальной величины, в кристаллах Si (O) с  $N_0 > 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при  $T_{\text{TO}} < 430^\circ\text{C}$  вероятности диссоциации термодоноров или их трансформации в электрически неактивные комплексы незначительны и суммарная скорость генерации определяется скоростью трансформации ЦЗ в ТД<sub>1</sub>:

$$\sum_{n=1} \frac{dN_{\text{TD}_n}}{dt} = K_{\text{ЦЗ}} N_{\text{ПЧ}} N_{\text{ЦЗ}}. \quad (4)$$

Ряд фактов свидетельствует о том, что уравнение (4) описывает экспериментально наблюдаемые зависимости  $dN_{\text{TD}}/dt = \alpha (t_{\text{TO}})$  (рис. 1, б) не только в кристаллах Si (O), но и в кристаллах Si (Ge, O). Другими словами, легирование германием не приводит к существенному возрастанию вероятностей диссоциации ТД или их трансформации в электрически неактивные комплексы при  $T = 427^\circ\text{C}$ . Если бы эффективность данных процессов в кристаллах Si (Ge, O) была высокой, то в соответствии с выражениями (3) и (4) отношение суммарной скорости генерации ТД в кристаллах Si (Ge, O) к аналогичной величине для кристаллов Si (O) должно было бы резко уменьшаться с увеличением длительности ТО (возрастанием концентрации ТД). Как следует из экспериментальных данных, это отношение вначале возрастает с увеличением  $t_{\text{TO}}$  и выходит на стационарное значение при больших временах ТО (см. вставку на рис. 1, б). Кроме того, как уже отмечалось, стационарная концентрация ТД<sub>2</sub> в кристаллах Si (Ge, O) заметно превышала стационарную концентрацию ТД<sub>2</sub> в контрольном материале. Очевидно, что повышение эффективности диссоциации ТД в Si (Ge, O) должно было бы приводить к противоположному эффекту, т. е. снижению концентрации ТД, как это имеет место при более высоких температурах ТО (при  $T_{\text{TD}} > 550^\circ\text{C}$ ) [14].

Таким образом, из вышеизложенного следует, что уменьшение эффективности генерации термодоноров в исследуемых кристаллах Si (Ge, O) связано в первую очередь с уменьшением скорости трансформации ЦЗ в ТД, которое в свою очередь может быть обусловлено изменением величин  $K_{\text{ЦЗ}}$ ,  $K_{\text{ПЧ}}$  и  $N_{\text{ЦЗ}}$ . Рассмотрим более подробно поведение данных величин в процессе ТО.

Подвижные частицы, как и центры зарождения ТД, непосредственно в электрических измерениях не наблюдаются. Однако поскольку формирование всего семейства ТД происходит последовательно путем присоединения ПЧ одной и той же природы ТО, информацию об их поведении можно получить из зависимости суммарной скорости генерации ТД последующих типов от концентрации ТД предыдущего типа:

$$\sum_{m=n+1} \frac{dN_{\text{TD}_m}}{dt} = K_m N_{\text{ПЧ}} N_{\text{TD}_n}. \quad (5)$$

Выражение (5) действительно при тех же условиях, что и выражение (4), по крайней мере для  $n = 1, 2, 3$  [10].

Как уже отмечалось, в исследуемых кристаллах наиболее точно определялась концентрация ТД<sub>2</sub>. Вычитая  $N_{\text{TD}2}$  из суммарной концентрации ТД (рис. 1, а, 2), легко получить суммарные концентрации ТД последующих типов<sup>2</sup> для различных времен ТО и на основе уравнения (5) определить значения  $K_2 N_{\text{ПЧ}}$ . Зависимости величины  $K_2 N_{\text{ПЧ}}$  от времени ТО при  $420^\circ\text{C}$  для исследуемых кристаллов (исходных

<sup>2</sup> Концентрация ТД<sub>1</sub> ( $\alpha$ -центров [9, 10]) в исследуемых кристаллах была  $< 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$  и их вкладом можно было пренебречь.

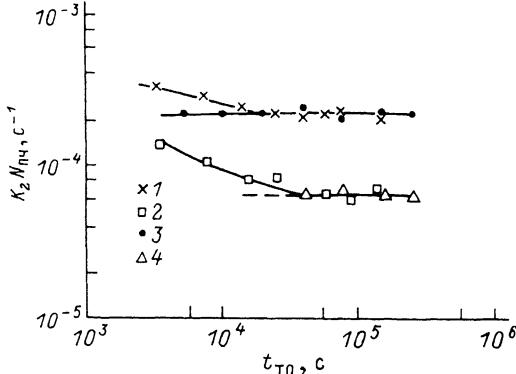


Рис. 3. Зависимости величины  $K_2 N_{\text{ПЧ}}$  от времени ТО в кристаллах Si (O) (1, 3) и Si (Ge, O) (2, 4).

$T_{\text{TO}} = 427 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . 1, 2 — исходные кристаллы; 3, 4 — после ПТО.

величины  $K_2 N_{\text{ПЧ}}$  от времени ТО при  $420 \text{ }^{\circ}\text{C}$  для исследуемых кристаллов (исходных и прошедших ПТО) показаны на рис. 3. Обращают на себя внимание повышенные значения величины  $K_2 N_{\text{ПЧ}}$  в исходных кристаллах Si (O) и Si (Ge, O) при начальных временах ТО. Согласно [10], концентрация ПЧ практически не зависит от термической предыстории кристаллов Si и времени ТО и определяется только содержанием кислорода. В исследуемых кристаллах заметного изменения  $N_{\text{O}}$  в процессе ТО не происходило. Вероятнее всего, повышенные значения величин  $K_2 N_{\text{ПЧ}}$  при малых временах ТО связаны с существованием в исходных кристаллах областей с высокой локальной концентрацией кислорода или, другими словами, коррелированным распределением небольшой части атомов O. На начальных этапах ТО происходит эффективное взаимодействие таких атомов, что и приводит к повышенным значениям  $K_2 N_{\text{ПЧ}}$ . С истощением атомов кислорода в этих локальных областях (уходом атомов O на образование ЦЗ и ТД) при  $t_{\text{TO}} > 10 \text{ ч}$  величины  $K_2 N_{\text{ПЧ}}$  выходят на свои стационарные значения. При этом сами значения  $K_2 N_{\text{ПЧ}}^{\text{ст}}$  составляют  $\sim 6.5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  для Si (Ge, O) и  $\sim 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-2}$  для Si (O).

ПТО при  $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит не только к отжигу ростовых ЦЗ и ТД, но и в значительной мере устраняет коррелированное распределение атомов кислорода. Как видно из рис. 3, в кристаллах, прошедших ПТО, величины  $K_2 N_{\text{ПЧ}}$  практически не изменялись в процессе последующей ТО при  $427 \text{ }^{\circ}\text{C}$  и совпадали со значениями  $K_2 N_{\text{ПЧ}}$  для исходных материалов. Следовательно, изменения суммарной скорости генерации ТД, наблюдаемые для этих кристаллов (рис. 1, 6, кривые 3, 4), обусловлены только изменениями концентрации центров зарождения ТД в процессе ТО при  $427 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . В [10, 11] показано, что для кристаллов Si, прошедших ПТО при  $T > 650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , зависимость концентрации ЦЗ от времени ТО при  $T < 430 \text{ }^{\circ}\text{C}$  может быть описана выражением

$$N_{\text{ЦЗ}} = N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}} [1 - \exp(-t/\tau)], \quad (6)$$

где  $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}}$  — стационарная концентрация ЦЗ;  $\tau = (K_{\text{ЦЗ}} N_{\text{ПЧ}})^{-1}$  — характеристическое время образования ЦЗ (достижения  $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}}$ ). Сплошные кривые 3 и 4 на рис. 1, б являются расчетными на основе уравнений (4) и (6) со следующими значениями подгоночных параметров: для Si (O)  $K_{\text{ЦЗ}} N_{\text{ПЧ}} = 7.5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ,  $N_{\text{ЦЗ}} = 8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , для Si (Ge, O)  $K_{\text{ЦЗ}} N_{\text{ПЧ}} = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ,  $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}} = 1.7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Отметим существенное (в 5 раз) снижение величины  $K_{\text{ЦЗ}} N_{\text{ПЧ}}$  для Si, легированного германием.

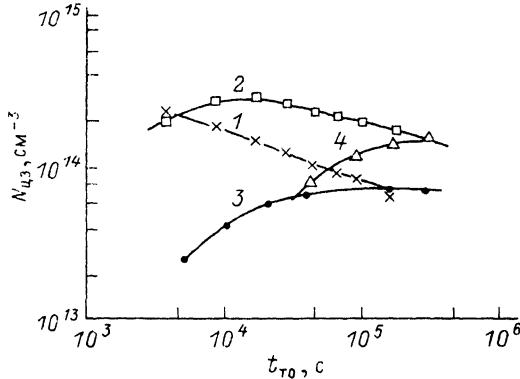


Рис. 4. Зависимости концентрации центров зарождения ТД от времени термообработки в кристаллах Si(O) (1, 3) Si(Ge, O) (2, 4).

T<sub>TO</sub> = 427 °C. 1, 2 — исходные кристаллы; 3, 4 — после ПТО.

Полученные значения  $K_{цз}$ ,  $N_{ПЧ}$  фактически представляют собой стационарные значения данной величины, т. е.  $K_{цз}N_{ПЧ}^{ст}$ . Используя определенные ранее величины  $K_2N_{ПЧ}^{ст}$  для кристаллов Si(O) и Si(Ge, O), можно найти теперь отношение констант  $K_{цз}/K_2$  для этих материалов ( $K_{цз}/K_2 = 0.34$  и 0.23 для Si(O) и Si(Ge, O) соответственно) и по формуле (4) на основании данных, приведенных на рис. 1, б и 3, рассчитать концентрацию ЦЗ при различных временах ТО. Зависимости  $N_{цз}$  от времени ТО при 427 °C приведены на рис. 4. Видно, что, за исключением начальных времен ТО, концентрация ЦЗ в кристаллах Si(Ge, O) превышает концентрацию ЦЗ в кристаллах Si(O). Следовательно, снижение эффективности генерации ТД в Si(Ge, O) главным образом связано с уменьшением величины  $K_{цз}N_{ПЧ}$  или, другими словами, с существенным увеличением характеристического времени образования центров зарождения ТД.

Уменьшение величин  $K_{цз}N_{ПЧ}$  и  $K_2N_{ПЧ}$  в кристаллах Si(Ge, O), очевидно, связано с уменьшением констант  $K_{цз}$  и  $K_2$ . Если бы снизилась концентрация ПЧ, то это существенно изменило бы кинетику накопления ТД, концентрации ЦЗ и ТД должны были бы резко уменьшиться. Иначе говоря, кинетика накопления ТД в кристаллах Si(Ge, O) была бы примерно такой, как в кристаллах Si(O) с  $N_O \sim (2-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Константы  $K_{цз}$  и  $K_2$  как константы скоростей диффузионно-контролируемых реакций могут быть записаны в виде

$$K_{цз} = 4\pi\gamma_{цз}D_{ПЧ}, \\ K_2 = 4\pi\gamma_2D_{ПЧ}, \quad (7)$$

где  $D_{ПЧ}$  — коэффициент диффузии подвижных частиц,  $\gamma_{цз}$  и  $\gamma_2$  — радиусы захвата ПЧ на ЦЗ и ТД<sub>2</sub>, соответственно.

В соответствии с (7) уменьшение констант  $K_{цз}K_2$  в кристаллах Si(Ge, O) может быть связано с уменьшением как коэффициента диффузии ПЧ, так и радиусов захвата ПЧ на ЦЗ и ТД<sub>2</sub>. Маловероятно, что легирование кристаллов Si германием приводит к уменьшению  $D_{ПЧ}$ . Во-первых, согласно [17, 19], наличие Ge в кристаллах Si приводит к возрастанию коэффициента диффузии кислорода, определяемого по реакции созданного давлением дихроизма полосы поглощения при 9.1 мкм. Во-вторых, уменьшение только  $D_{ПЧ}$  при легировании кристаллов Ge должно было бы привести к одинаковому уменьшению констант скоростей различных реакций. В то же время, как следует из приведенных выше данных,

в  $\text{Si} \langle \text{Ge}, \text{O} \rangle$  константы  $K_{\text{ЦЗ}}$  и  $K_2$  снижены в 5 и 3.4 раза соответственно по отношению к аналогичным величинам в  $\text{Si} \langle \text{O} \rangle$ . Об «индивидуальном» влиянии примесных атомов германия на эффективность образования ТД различного типа свидетельствуют и результаты, полученные авторами [19] с помощью ИК измерений.

Следовательно, снижение констант скоростей образования ЦЗ и ТД в  $\text{Si} \langle \text{Ge}, \text{O} \rangle$  обусловлено главным образом уменьшением радиуса захвата подвижных частиц (атомов О) данными центрами. Уменьшение  $\gamma_{\text{ЦЗ}}$  и  $\gamma_2$  естественно связывать с наличием в кристаллах  $\text{Si} \langle \text{Ge}, \text{O} \rangle$  полей внутренних упругих напряжений, возникающих вследствие различных ковалентных радиусов германия ( $R_{\text{Ge}} = 1.22 \text{ \AA}$ ) и кремния ( $R_{\text{Si}} = 1.17 \text{ \AA}$ ) [4, 5, 20]. Такие поля могут изменять потенциальный рельеф вблизи ЦЗ и ТД и увеличивать энергетический барьер для захвата ПЧ. Соответственно с повышением барьеров комплексообразования будут уменьшаться радиусы захвата подвижных частиц.<sup>3</sup> С таким заключением хорошо согласуются результаты проведенных нами исследований кинетики накопления ТД в исходных кристаллах  $\text{Si} \langle \text{O} \rangle$  и  $\text{Si} \langle \text{Ge}, \text{O} \rangle$  при  $T = 400^\circ\text{C}$ . Оказалось, что с понижением температуры отжига разница в скоростях генерации ТД, а также в значениях величины  $K_2 N_{\text{ПЧ}}$  для кристаллов  $\text{Si} \langle \text{O} \rangle$  и  $\text{Si} \langle \text{Ge}, \text{O} \rangle$  возрастает. Этот результат прямо указывает на увеличение энергии активации образования ТД в  $\text{Si} \langle \text{Ge}, \text{O} \rangle$ .

Отметим, что внутренние диффузионные поля в кристаллах  $\text{Si} \langle \text{Ge}, \text{O} \rangle$  оказывают также влияние и на величину энергетических барьеров [7, 9], лимитирующих скорость перестройки бистабильных ТД. Согласно предварительным данным, время релаксации остаточной фотопроводимости, связанной с ТД<sub>2</sub>, в кристаллах  $\text{Si} \langle \text{Ge}, \text{O} \rangle$  в несколько раз превышает аналогичную величину в контролльном материале с такой же концентрацией ТД.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Легирование кристаллов  $\text{Si} \langle \text{O} \rangle$  изовалентной примесью германия приводит к возрастанию характеристических времен образования как центров зарождения термодоноров, так и ТД первых типов (при  $T_{\text{то}} < 430^\circ\text{C}$ ), что обусловлено снижением радиуса захвата подвижных частиц этими комплексами. Уменьшение радиусов захвата ПЧ, вероятнее всего, связано с действием полей внутренних упругих напряжений, создаваемых атомами Ge, на энергетическое состояние ЦЗ и ТД.

2. В исходных кристаллах  $\text{Si} \langle \text{O} \rangle$  и  $\text{Si} \langle \text{Ge}, \text{O} \rangle$  наблюдается ускоренное образование ЦЗ и ТД первых типов как в процессе охлаждения выращиваемых слитков, так и на начальных этапах последующих ТО при  $T = 400\text{--}430^\circ\text{C}$ . Этот факт является косвенным свидетельством наличия в кристаллах Si локальных областей с высокой концентрацией кислорода (в несколько раз и более превышает среднюю концентрацию O в кристаллах). Доля атомов O, находящихся в таких областях (оцененная по концентрации «ускоренно-сформированных» ЦЗ и ТД), составляет 1—2% от общего содержания кислорода.

Естественно ожидать, что легирование кристаллов Si германием должно приводить также к изменению констант скоростей диссоциации ТД и констант скоростей трансформации ТД в электрически неактивные комплексы. Для выяснения данного вопроса требуется проведение дополнительных исследований кинетики накопления ТД в кристаллах  $\text{Si} \langle \text{Ge}, \text{O} \rangle$  при больших временах и (или) более высоких температурах ТО.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Бабицкий Ю. М., Горбачева Н. И., Гринштейн П. М., Ильин М. А., Мильвидский М. Г., Туровский Б. М. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 7. С. 1309—1311.

<sup>3</sup> Для уменьшения радиусов захвата в 3—5 раз (при  $T = 427^\circ\text{C}$ ) требуется увеличение барьеров комплексообразования на 0.05—0.1 эВ.

- [2] Бринкевич Д. И., Горбачева Н. И., Петров В. В., Ткачев В. Д., Туровский Б. М., Черный В. В. // ДАН БССР. 1986. Т. 30. В. 3. С. 308—310.
- [3] Дашевский М. Я., Докучаева А. А., Анисимов К. И. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1986. Т. 22. В. 10. С. 1599—1602.
- [4] Бабицкий Ю. М., Горбачева Н. И., Гринштейн П. М., Ильин М. А., Кузнецов В. П., Мильвидский М. Г., Туровский Б. М. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 2. С. 307—312.
- [5] Критская Т. В., Хируненко Л. И., Шаховцов В. И., Яшник В. И. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 6. С. 1129—1132.
- [6] Бабич В. М., Волах М. Я., Ковальчук В. Б., Рудько Г. Ю., Шахрайчук Н. И. // УФЖ. 1990. Т. 35. В. 10. С. 1561—1565.
- [7] Макаренко Л. Ф., Маркевич В. П., Мурин Л. И. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 11. С. 1935—1939.
- [8] Бринкевич Д. И., Горбачева Н. И., Петров В. В., Туровский Б. М. // Вестн. БГУ. Сер. 1. Физ., мат. и мех. 1988. № 9. С. 61—63.
- [9] Murin L. I., Makarenko L. F., Markevich V. P. // Def. Cryst. / Ed. by E. Mizera. World Scientific, 1988. Р. 262—277.
- [10] Murin L. I., Markevich V. P. // Def. Contr. Semicond. / Ed. by K. Sumino. Amsterdam, 1990. Р. 199—210.
- [11] Маркевич В. П., Мурин Л. И. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 2. С. 262—266.
- [12] Ourmazd A., Schröter W., Bourret A. // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. N 6. P. 1670—1601.
- [13] Newman R. C., Claybourn M. // Shallow Impurities Semicond.. 1988. / Ed. by B. Monemar. Conf. Ser. N 95. Bristol—Philadelphia, 1989. Р. 211—220.
- [14] Wagner P., Hage J. // Appl. Phys. A. 1989. V. 49. N 2. P. 123—138.
- [15] Мурин Л. И., Маркевич В. П. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 7. С. 1324—1329.
- [16] Estreicher S. K. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 14. P. 9886—9891.
- [17] Tipping A. K., Newman R. C., Newton D. C., Tucker J. H. // Mater. Sci. Forum. 1986. V. 10-12. Р. 887—892.
- [18] Бабич В. М., Зотов К. И., Ковальчук В. Б. // Тез докл. XII Всес. конф. по физике полупроводников. Киев, 1990. Ч. 1. С. 268—269.
- [19] Бринкевич Д. И., Петров В. В., Черный В. В. // Вестн. БГУ. Сер. 1. Физ., мат. и мех. 1986. № 3. С. 63—65.
- [20] Кустов В. Е., Критская Т. В., Трипачко Н. А., Шаховцов В. И. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 2. С. 313—315.

Белорусский государственный университет  
им. В. И. Ленина  
Минск

Получена 15.10.1991  
Принята к печати 4.11.1991