

РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА  $\text{Si}\langle\text{Mn}\rangle$   
ПРИ ВСЕСТОРОННЕМ ГИДРОСТАТИЧЕСКОМ СЖАТИИ

Бахадырханов М. К., Абдураимов А., Илиев Х. М.

Исследовалось влияние всестороннего гидростатического сжатия (ВГС) на скорость распада твердого раствора  $\text{Si}\langle\text{Mn}\rangle$  при различных температурах. Установлено, что наличие ВГС заметно увеличивает скорость распада. Определены барический коэффициент распада и барическая постоянная изменения энергии активации распада. Показано, что увеличение скорости распада связано с изменением энергии связи комплексов атомов марганца в кристаллической решетке кремния.

Влиянию всестороннего гидростатического сжатия (ВГС) на энергетические уровни примесных атомов и дефектов, концентрацию и время жизни носителей тока и т. д. посвящен ряд работ [1-3]. При этом особый интерес представляют исследования влияния ВГС на состояния неравновесных примесных атомов и дефектов, которые в кристаллической решетке могут находиться в различных положениях: в узле, комплексах, кластерах и т. д. Такие исследования представляют научный и практический интерес не только для стабилизации параметров полупроводниковых материалов, но и для управления кинетикой распада и скоростью отжига различных неравновесных дефектов кристаллической решетки.

В связи с этим нами было изучено влияние ВГС на кинетику распада твердого раствора  $\text{Si}\langle\text{Mn}\rangle$  с различной степенью компенсации в широких интервалах температур. Выбор данной примеси продиктован тем, что марганец в кремнии находится в различных зарядовых состояниях и образует сложные комплексы типа  $(\text{V}+\text{Mn})^0$ ,  $(\text{V}+\text{Mn})^+$ , а также примесные кластеры  $(\text{Mn})_n$  [4].

Компенсированные и перекомпенсированные образцы  $\text{Si}\langle\text{Mn}\rangle$  со степенью компенсации  $K=0.5\div 1$  были получены путем высокотемпературной диффузии из газовой фазы на основе бездислокационного образца КДБ-10.

Для исследования кинетики распада образцов при ВГС нами была использована автономная камера (бомба), в рабочем объеме (канал диаметром 10 и длиной 100 мм) которой можно создавать фиксированное гидростатическое давление до  $1.2 \cdot 10^9$  Па (рис. 1). Средой, передающей давление на образец, служило вакуумное масло ВМ-5. Принцип работы автономной камеры описан в работе [5], в дополнение к описанной методике использовали специальную выносную капсулу с керамической печкой (3, 8) и водяную рубашку (1) для поддержания постоянной температуры корпуса бомбы и быстрого охлаждения всей системы и образца (18) после прекращения нагрева.

Температура образца измерялась и контролировалась термопарами медь-константан (9), холодные концы которых постоянно находились в ледяной воде. Нагревание образца осуществлялось после создания необходимого гидростатического давления. Скорость нагрева и охлаждения образцов 5 К/с.

Давление в рабочем объеме измерялось и контролировалось манганиновым манометром (6). Расположение печки в верхней части рабочего объема, ее всесторонняя теплоизоляция (7), хороший водяной теплоотвод и малость нагреваемого объема обеспечивали незначительное увеличение температуры основной массы сжимаемой жидкости, при этом давление возрастало всего на 2-3%. Соудание и снятие давления осуществлялось со скоростью  $\sim 2 \cdot 10^7$  Па/с. Холлов-

ские измерения проводились при комнатной температуре до и после каждого цикла процесса распада, для чего образец вынимался из бомбы.

Исследования показали, что заметный распад неравновесных атомов марганца в твердом растворе Si—Mn наблюдается при  $T \geq 150^\circ\text{C}$  и с ростом температуры скорость распада увеличивается. При этом установлено, что скорость распада марганца существенно зависит от степени компенсации материала и процесс распада в перекомпенсированных  $n\text{-Si}\langle\text{Mn}\rangle$  происходит в два этапа.

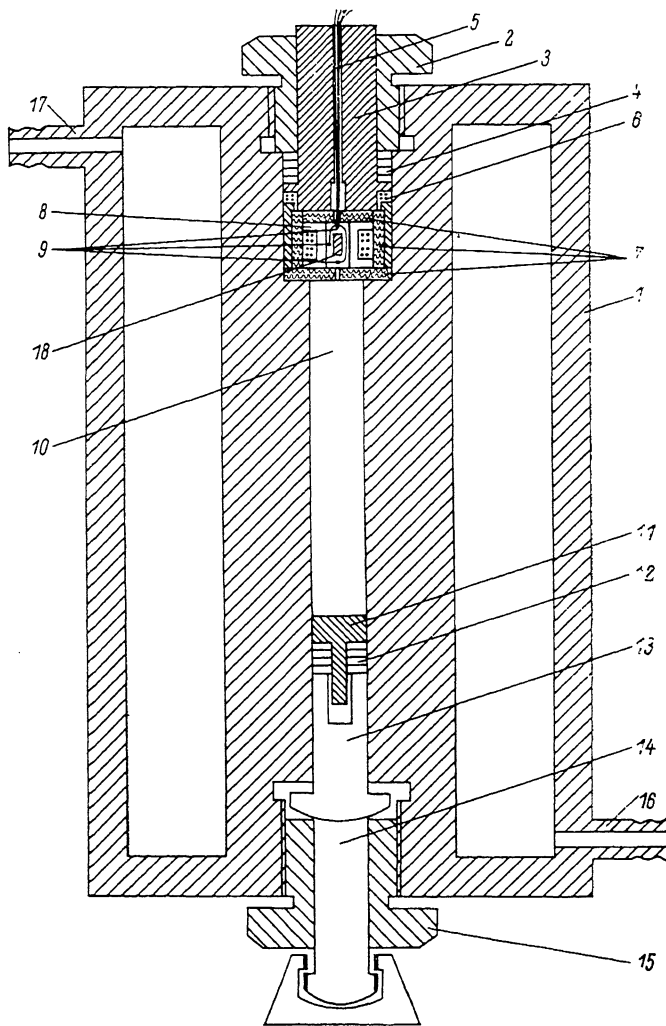


Рис. 1. Автономная камера (бомба) высокого давления.

1 — водяная рубашка, 2, 15 — гайки, 3 — капсула, 4, 12 — уплотнительные кольца, 5 — токовводы, 6 — манганиновый датчик давления, 7 — теплоизолирующие прокладки, 8 — керамическая печь, 9 — термопары, 10 — рабочий канал, 11 — поршень, 13 — грибовидный шток, 14 — шток передачи усилия, 16, 17 — штуцеры ввода и отвода воды, 18 — образец.

Согласно исследованиям спектров ЭПР [6], в перекомпенсированных образцах  $n\text{-Si}\langle\text{Mn}\rangle$  наблюдается уровень с энергией ионизации  $E_c - 0.3$  эВ, который связывают с междоузельными атомами марганца  $\text{Mn}^0 (3d^7)$ . В сильно компенсированных образцах  $n\text{-Si}\langle\text{Mn}\rangle$  наблюдается уровень  $E_c - 0.5$  эВ, который связывают с присутствием в кристалле примесных кластеров  $(\text{Mn})_4$ . Первый этап распада связан с распадом атомов Mn, образующих уровень  $E_c - 0.3$  эВ, второй — с распадом атомов Mn, ответственных за уровень  $E_c - 0.5$  эВ. В сильно компенсированных и компенсированных образцах в отличие от перекомпенсированных распад происходит в основном при более высоких температурах и достаточно медленно.

Энергия активации распада, найденная из температурной зависимости постоянной распада сильно компенсированных и из второго этапа процесса распада перекомпенсированных образцов, составляет  $E_0=1.3\div 1.4$  эВ, что практически в 2 раза больше, чем энергия активации распада первого этапа перекомпенсированных образцов  $n\text{-Si}\langle\text{Mn}\rangle$ . Такое различие объясняется тем, что в сильно компенсированных и компенсированных образцах  $p\text{-Si}\langle\text{Mn}\rangle$  практически все электроактивные атомы марганца находятся в связанных состояниях, т. е. в комплексах или кластерах [4].

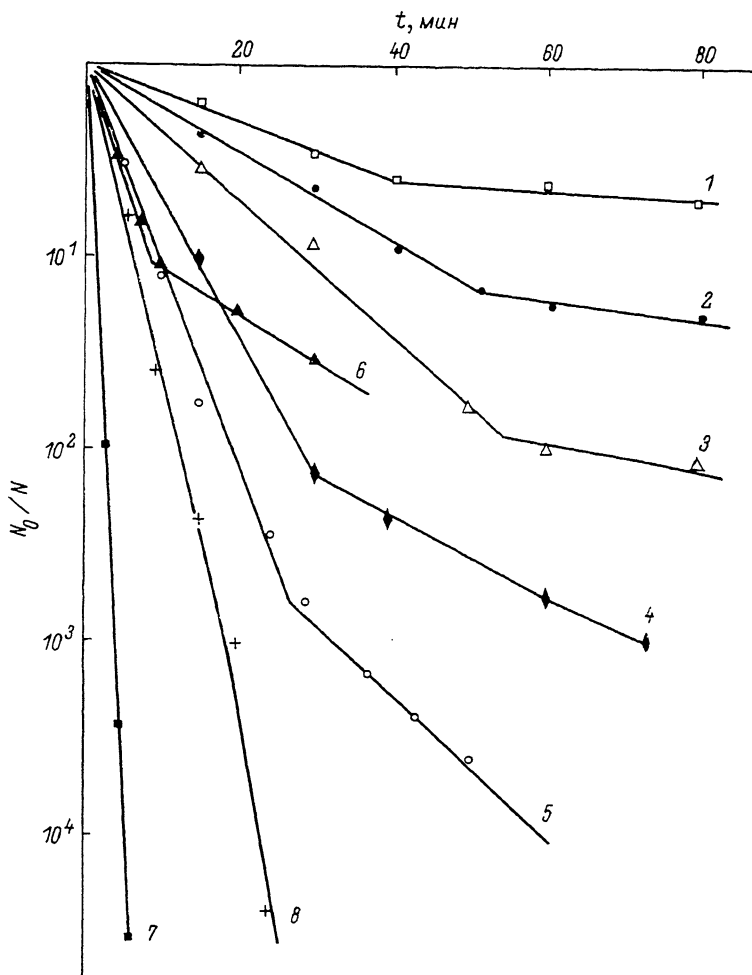


Рис. 2. Кинетика распада твердого раствора  $\text{Si}\langle\text{Mn}\rangle$  при всестороннем гидростатическом сжатии.

$P \cdot 10^{-8}$ , Па: 1 —  $10^{-8}$ , 2 — 3, 3 — 6, 4 — 9 при 150 °С, 5 — 6 при 160 °С, 6 —  $10^{-8}$ , 7 — 6 при 200 °С, 8 — 6 при 175 °С.

На рис. 2 приведены кривые кинетики распада твердого раствора  $\text{Si}\langle\text{Mn}\rangle$  при различных температурах и при наличии ВГС. Исследовались перекомпенсированные образцы  $n\text{-Si}\langle\text{Mn}\rangle$  с удельным сопротивлением при комнатной температуре  $\rho=20$  Ом·см. Как видно из рис. 2 (кривая 1), при 150 °С в отсутствие ВГС концентрация электроактивных атомов марганца в течение 90 мин уменьшается всего в 3—4 раза, что хорошо согласуется с результатами работ [7, 8]. При этой же температуре ВГС с  $P=3 \cdot 10^8$  Па существенно увеличивает скорость распада (кривая 2), уменьшение концентрации электроактивных атомов марганца за это же время составляет  $\sim 1.5$  порядка. Дальнейшее увеличение давления увеличивает скорость распада (кривая 3). При ВГС с  $P=9 \cdot 10^8$  Па (кривая 4) 1 ч отжига при 150 °С достаточно, чтобы перекомпенсированный образец  $n\text{-Si}\langle\text{Mn}\rangle$  с  $\rho=20$  Ом·см приобрел  $p$ -тип проводимости

с  $\rho=10^5$  Ом.см. Чтобы получить аналогичные результаты без сжатия, необходимы температура распада  $450\div 500$  °С, а время отжига до 10—12 ч.

На рис. 2 (кривые 6, 7) показана кинетика распада при 200 °С без давления и при ВГС с  $P=6\cdot 10^8$  Па соответственно. Как видно из рис. 2, кривая кинетики распада без давления состоит из двух явно выраженных участков: вначале в течение 10—20 мин происходит интенсивный распад, а затем скорость его заметно уменьшается. При наличии же сжатия в течение 10—12 мин практически распадаются все электроактивные атомы марганца (кривая 7).

Результаты исследований кинетики распада сильно компенсированного  $\text{Si}\langle\text{Mn}\rangle$  ( $\rho=2\cdot 10^5$  Ом.см) показали (кривая 8), что, несмотря на невысокую

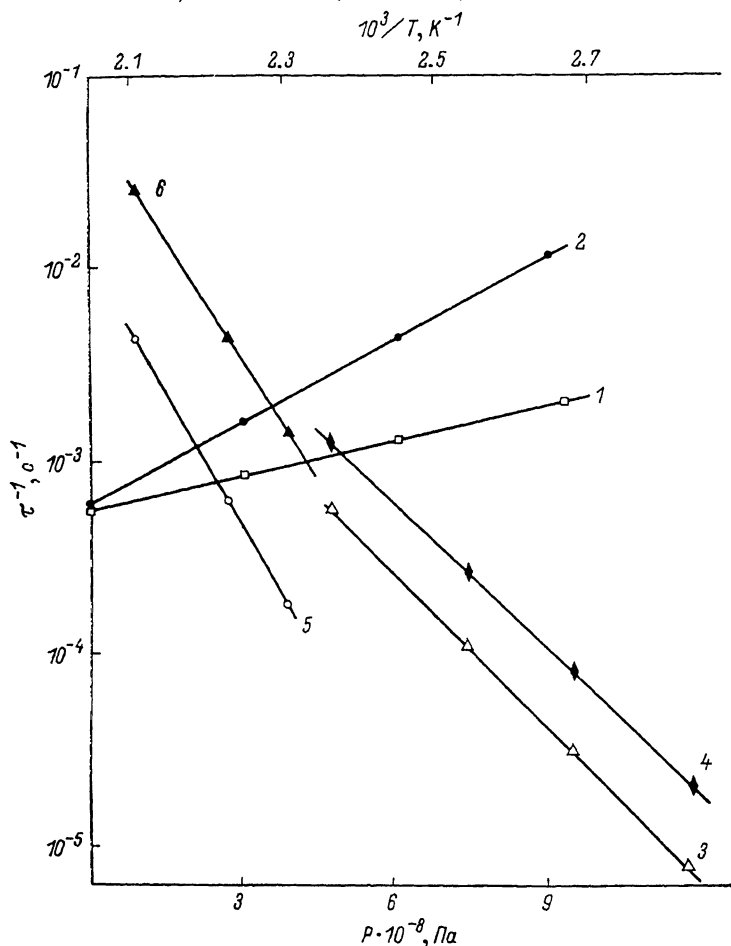


Рис. 3. Зависимость постоянной распада твердого раствора  $\text{Si}\langle\text{Mn}\rangle$  от величины всестороннего гидростатического сжатия и температуры.

Для  $\tau=f(P)$   $T$ , °С: 1 — 150, 2 — 175; для  $\tau=f(T) P_0$ ,  $P\cdot 10^{-8}$ , Па: 3, 5 —  $10^{-3}$ , 4, 6 — 6 (3, 4 — I этап, 5, 6 — II этап).

температуру отжига (175 °С), сжатие ( $P=6\cdot 10^8$  Па) в течение 25—30 мин приводит к полному распаду электроактивных атомов марганца: образцы восстанавливают свои исходные (до легирования) температуры.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что наличие всестороннего давления не только существенно ускоряет процесс распада, но и более эффективно воздействует на состояния примесей, для которых характерно образование сложных комплексов или преципитатов и кластеров. На рис. 3 (кривые 1, 2) приведены зависимости постоянной распада от давления при 150 °С для первого и 175 °С для второго этапов соответственно процесса распада твердого раствора перекомпенсированного  $n$ - $\text{Si}\langle\text{Mn}\rangle$ . Как видно из рис. 3, эти зависимости можно описать выражением

$$\tau = \tau_{0T} \exp(-P/P_T^*), \quad (1)$$

где  $P_T$  — коэффициент давления процесса распада при  $T = \text{const}$ . Для первого этапа процесса распада при  $150^\circ\text{C}$   $P_T = 6.8 \cdot 10^8$  Па, а для второго — при  $175^\circ\text{C}$   $P_T = 3 \cdot 10^8$  Па. Исследование температурной зависимости коэффициента давления процесса распада показало, что она является линейной.

На рис. 3 (кривые 3, 4) приведены температурные зависимости первого этапа постоянной распада для  $\text{Si}\langle\text{Mn}\rangle$  при  $P_0 = 10^5$  и  $P = 6 \cdot 10^8$  Па соответственно. Энергии активации распада, определенные из этих зависимостей, составляют  $E_0 = 0.79$  и  $E = 0.76$  эВ соответственно. Для второго этапа (рис. 3, кривые 5, 6) значения энергии активации при  $P_0 = 10^5$  и  $P = 6 \cdot 10^8$  Па соответственно равны  $E_0 = 1.36$  и  $E = 1.29$  эВ.

Температурные зависимости постоянной распада с учетом ВГС можно представить в виде

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ (E_0 - \gamma P) / kT \right], \quad (2)$$

где  $\gamma$  — барическая постоянная изменения энергии активации распада. Обработка экспериментальных результатов, согласно выражениям (1) и (2), показала, что коэффициент давления и барическая постоянная активации распада связаны выражением

$$P_T = \frac{k}{\gamma} T, \quad (3)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана. Согласно (3), барическая постоянная изменения энергии активации для первого этапа  $\gamma_I = 5.23 \cdot 10^{-11}$ , а для второго —  $\gamma_{II} = 1.26 \cdot 10^{-10}$  эВ/Па. Таким образом, увеличение скорости распада атомов марганца в твердом растворе  $\text{Si}\langle\text{Mn}\rangle$  при наличии ВГС связано в основном с уменьшением энергии активации распада, причем ВГС существенно влияет на связанные атомы марганца в комплексах, кластерах и т. д.

Как известно [4, 6], в компенсированных и перекомпенсированных материалах основная часть электроактивных атомов марганца в кремнии участвует в комплексах  $(V^- + \text{Mn}^{2+})^0$ ,  $(V^- + \text{Mn}^{2+})^+$ ,  $(\text{Mn})_2$ ,  $(\text{Mn})_4$ . При низкотемпературном отжиге неравновесная концентрация атомов марганца уходит из твердого раствора, осаждаясь на центрах распада (дислокации, дислокационные петли и т. д.). В компенсированном  $\text{Si}\langle\text{Mn}\rangle$  в процессе распада электроактивные атомы Mn сначала должны разорвать связи в комплексах и далее диффундировать по междоузлиям к центрам распада. Поэтому энергия распада состоит из двух составляющих — энергии связи комплекса и энергии миграции по междоузлиям к центрам распада. Уменьшение энергии активации распада при наличии ВГС можно связать либо с увеличением концентрации центров распада (дислокаций) под давлением, либо с уменьшением энергии связи в комплексах. Тщательное исследование плотности дислокаций после различного тапа давления показало, что в исследуемом интервале давлений и температур практически не возникает новых дислокаций и не происходит структурных изменений в образцах. Поэтому можно предположить, что давление в основном влияет на энергию связи атомов марганца в комплексах. Действительно, образование таких сложных комплексов в решетке кремния приводит к появлению локальных деформаций и нарушению симметрии решетки. Наличие ВГС приводит к уменьшению постоянной решетки кремния и более сильно воздействует на окружение таких комплексов, в результате чего меняется энергия связи в таких комплексах и примесных кластерах.

Приведенные результаты позволяют сделать очень важное заключение о том, что с помощью ВГС можно ускорять процесс распада и отжига различных неконтролируемых примесей и дефектов без высокотемпературного отжига.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Пол В., Варшауэр Д. Роль давления при исследовании полупроводников. — В кн.: Твердые тела под высоким давлением. М., 1966, с. 205—284.
- [2] Баранский П. И., Ключков В. П., Потякевич И. В. Полупроводниковая электроника. Киев, 1975. 704 с.
- [3] Полякова А. Л. Деформация полупроводников и полупроводниковых приборов. М., 1979. 167 с.

- [4] Бахадырханов М. К., Турсунов А. А., Хамидов А., Аскарлов Ш. И. О природе неоднородностей в кремнии, легированном марганцем. — ДАН УзССР, 1983, т. 10, с. 36—41.
- [5] Хамидов А. Исследование влияния всестороннего и одноосного давления на электрофизические свойства кремния, компенсированного марганцем, железом и никелем. — Автореф. канд. дис. Л., 1983.
- [6] Аскарлов Ш. И. Электронная структура и взаимодействие быстродиффундирующих примесей в кремнии. — Автореф. канд. дис. Л., 1982.
- [7] Болтакс Б. И., Бахадырханов М. К., Городецкий С. М., Куликов Г. С. Компенсированный кремний. Л., 1972. 124 с.
- [8] Фистуль В. И. Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов. М., 1977. 240 с.

Ташкентский  
государственный университет  
им. В. И. Ленина

Получена 27.11.1985  
Принята к печати 22.07.1987

---