

зываются электрически не активными в β - In_2S_3 [4]). Это влияние является результатом как действия самих примесных атомов олова, так и нарушения стехиометрии кристалла при введении в него олова (последнее следует из зависимости электропроводности легированных кристаллов от отжига в парах серы).

Поскольку заряды двух состояний олова в β - In_2S_3 различаются на $2e$ и оба состояния наблюдаются одновременно в одном образце, можно было бы предположить, что олово в In_2S_3 образует двухэлектронные центры с отрицательной энергией Хаббарда, подобные центрам олова в халькогенидах свинца [1]. Однако такой интерпретации противоречит тот факт, что ионы Sn^{2+} и Sn^{4+} находятся в решетке In_2S_3 в различных кристаллографических положениях. Правильнее считать тетраэдрические центры Sn^{2+} однократно ионизованными акцепторами, а октаэдрические центры Sn^{4+} — однократно ионизованными донорами. Степень ионизации примесных центров олова определяется при этом относительно ионов In^{3+} в тех же положениях. Равновесие между центрами Sn^{2+} и Sn^{4+} устанавливается при росте или при высокотемпературной обработке кристаллов. Уменьшение концентрации олова в In_2S_3 или отжиг $\text{In}_2\text{S}_3\langle\text{Sn}\rangle$ в парах серы приводит к уменьшению концентрации анионных вакансий, являющихся донорами, и, как следствие, к росту концентрации ионизованных донорных центров олова. Указанные свойства примесных центров олова в β - In_2S_3 позволяют рассматривать их в качестве кристаллических аналогов заряженных дефектов C_1^- и C_3^+ , предложенных в [5] для описания электрических свойств халькогенидных стекол.

Л и т е р а т у р а

- [1] Насредин Ф. С., Прокофьева Л. В., Серегин П. П. — ЖЭТФ, 1984, т. 87, в. 3, с. 951—959.
- [2] Серегин П. П., Насредин Ф. С., Нистирюк П. В., Регель А. А., Костиков Ю. П. — ФТП, 1982, т. 16, в. 2, с. 227—230.
- [3] Насредин Ф. С., Подхалюзин В. П., Чирнер Х. У., Рентч Р., Борн Т. — ФТП, 1986, т. 20, в. 7, с. 1166—1173.
- [4] Rehwald W., Harbeker G. — J. Phys. Chem. Sol., 1965, v. 26, N 7, p. 1307—1324.
- [5] Kastner M., Adler D., Fritzsche H. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, N 22, p. 1504—1507.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получено 5.01.1988
Принято к печати 15.01.1988

ФТП, том 22, вып. 6, 1988

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ ГЕРМАНИЕМ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ, ПОДВЕРГНУТЫХ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Дашевский М. Я., Корляков Д. Н., Миляев В. А., Никитин В. А.

В настоящее время значительное число работ посвящено изучению поведения германия (изовалентная добавка) в кремнии [1-15]. В работах [1-4] показано, что введение германия в кремний замедляет формирование термодоноров (так называемых первых термодоноров) при термообработке ($T=450^\circ\text{C}$). В работах [5, 6] указывается, что изовалентные примеси влияют на подвижность основных носителей заряда, снижая ее. В то же время в [3] предполагается, что германий, находясь в решетке термообработанного при 450°C кремния в виде комплексов, может выступать геттером, повышая подвижность основных носителей в термообработанном кремнии.

Целью данной работы является изучение термостабильности ряда параметров легированных изовалентной добавкой (германием) монокристаллов кремния.

Параметры ростовых и термообработанных при 450 °С образцов Si и <SiGe>

Образец	Время отжига t , ч	Концентрация кислорода $N_{O} \cdot 10^{-17}$, см^{-3}	Значения электрофизических характеристик ($T = 300\text{K}$)			
			концентрация электронов $n \cdot 10^{-14}$, см^{-3}	подвижность электронов μ , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	время жизни ННЗ τ , мкс	
					СВЧ	метод Шпитцера
Si	0	6.6	1.5	1360	35	80
	108	6.8	6.7	1340	5	15
	180	6.0	7.7	1330	3.9	15
	635	5.3	7.8	1280	2.4	10
Si<Ge> ($N_{\text{Ge}} \sim 10^{20}$, см^{-3})	0	6.1	1.6	1190	15	100
	108	6.6	4.0	1120	15	50
	180	6.9	4.2	1200	22	55
	635	6.4	4.9	1300	40	67

Объекты и методики исследования. Были получены в одинаковых условиях бездислокационные монокристаллы кремния, легированные фосфором ($N_{\text{P}} \sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$), и бездислокационные монокристаллы кремния, легированные германием и фосфором ($N_{\text{Ge}} \sim 10^{20}$, $N_{\text{P}} \sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$).

Образцы Si и Si<Ge> подвергали термообработке при $T = (450 \pm 5) \text{ °C}$ в течение 108, 180, 635 ч. После этого на термообработанных образцах проводили измерения удельного сопротивления ρ , коэффициента Холла R_{H} и рассчитывали концентрацию n и подвижность μ электронов. Ошибки измерения ρ , n , μ со-

Т а б л и ц а 2
Параметры исследованных образцов

Образец	d , см	α , см^{-1}	$N_{\text{O}} \cdot 10^{-17}$, см^{-3}
1 (Si)	0.309 ± 0.0005	2.0 ± 0.1	6.6 ± 1.0
2 (Si) *	0.198 ± 0.0005	1.61 ± 0.08	5.3 ± 0.8
3 (Si<Ge>)	0.186 ± 0.0005	1.85 ± 0.09	6.1 ± 1.0
4 (Si<Ge>)*	0.083 ± 0.0005	1.85 ± 0.10	6.1 ± 1.0

Примечание. * Ростовые кристаллы Si и Si<Ge> подвергнуты термообработке в течение 635 ч.

ставили ± 5 , ± 8 , ± 13 % соответственно. На образцах проводили также измерения времени жизни неравновесных носителей методами Шпитцера и СВЧ релаксометрии [16]. Ошибка определения времени жизни неравновесных носителей заряда (ННЗ) составила ± 10 %. Параллельно измерениям времени жизни ННЗ на образцах проводили СВЧ спектрометрию примесных уровней в запрещенной зоне Si и Si<Ge> [17]. Концентрацию оптически активного кислорода определяли по коэффициенту поглощения α на $\nu = 1109 \text{ см}^{-1}$ (при 300 K) на ИК спектрофотометре UR-20 с ошибкой $\pm (15-20)$ %. Ошибка измерения коэффициента поглощения $\alpha_{1109 \text{ см}^{-1}}$ составила ± 5 %. Перед измерениями с поверхности образцов удаляли слой ~ 100 мкм.

Результаты исследования и их обсуждение. В табл. 1 приведены значения концентрации, подвижности и времени жизни ННЗ в ростовых и термообработанных при 450 °С образцах Si и Si<Ge>. Концентрация оптически активного кислорода и кривые поглощения вблизи $\nu = 1109 \text{ см}^{-1}$ для ростовых и термообработанных образцов Si и Si<Ge> показаны в табл. 1, 2 и на рисунке соответственно.

Из приведенных результатов видно, что в ходе термообработки при 450 °С можно сделать следующие выводы.

1) Концентрация электронов в образцах Si и Si⟨Ge⟩ возрастает за счет образования термодоноров. Однако в образцах Si⟨Ge⟩ концентрация термодоноров меньше, чем в образцах Si.

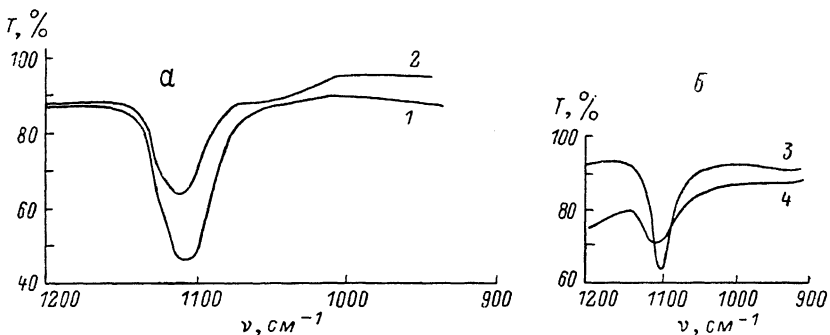
2) Подвижность электронов в образцах Si и Si⟨Ge⟩ практически остается постоянной в пределах ошибки измерения.

3) Концентрация кислорода в образцах Si падает, а в образцах Si⟨Ge⟩ остается постоянной в ходе термообработки (см. рисунок). Форма кривых поглощения вблизи $\nu=1109 \text{ см}^{-1}$ приблизительно одинакова.

4) Время жизни ННЗ в образцах Si падает, а в образцах Si⟨Ge⟩ остается постоянной в ходе термообработки (табл. 1).

Можно полагать следующее.

1. В образцах Si уменьшение концентрации межузельного кислорода в ходе термообработки при 450°C связано с процессами распада пересыщенного твердого раствора кислорода. В результате этого распада растет концентрация



Кривые поглощения вблизи $\nu=1109 \text{ см}^{-1}$ образцов Si (а) и Si⟨Ge⟩ (б).

Номера кривых 1—4 соответствуют номерам образцов в табл. 2.

термодоноров, что приводит к увеличению концентрации электронов, а также уменьшаются подвижность электронов и время жизни ННЗ. Последнее, видимо, связано с образованием вторичных дефектов.

2. В образцах Si⟨Ge⟩ в ходе термообработки концентрация оптически активного кислорода не изменяется (см. табл. 1 и рисунок). Это говорит о замедлении процессов распада пересыщенного твердого раствора кислорода в Si⟨Ge⟩, а также, возможно, и об увеличении растворимости кислорода в монокристаллах Si⟨Ge⟩ по сравнению с нелегированным Si при 450°C . Результатом замедления распада пересыщенного твердого раствора кислорода в Si⟨Ge⟩ явилась достаточная стабильность электрофизических параметров: времени жизни ННЗ и подвижности электронов. Анализ данных СВЧ спектроскопии показал отсутствие примесных уровней в термообработанном образце Si⟨Ge⟩.

В работе [3] отмечалось повышение подвижности электронов в Si⟨Ge⟩ n -типа при длительных термообработках ($T=450^\circ\text{C}$) вследствие процессов геттерирования рассеивающих центров на германиевых ассоциатах. Настоящая работа подтверждает возможность повышения подвижности электронов в термообработанном Si⟨Ge⟩ n -типа. Эти результаты дополнены результатами повышения времени жизни ННЗ в термообработанном Si⟨Ge⟩ n -типа (табл. 1). В целом отметим, что в образцах Si⟨Ge⟩ n -типа в ходе термообработки при 450°C проходит процесс геттерирования рекомбинационных и рассеивающих центров. Такими центрами, как отмечалось выше, являются вторичные дефекты, образующиеся при распаде системы Si—O. Германий может образовывать достаточно устойчивые низкотемпературные ассоциаты с кислородом и вакансией и может действовать как геттер вторичных дефектов. Вероятность протекания процесса геттерирования, видимо, возрастает с образованием скоплений германия. Образование таких скоплений возможно, так как твердый раствор германия в кремнии характеризуется положительной энергией смешения.

Вывод. Показано, что в кремнии, легированном германием и фосфором ($\rho = 25 \div 30 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), в результате длительной термообработки при 450°C концентрация растворенного кислорода ($\sim 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) остается без изменения, а время жизни неравновесных носителей возрастает от 20 до 40 мкс.

- [1] Дашевский М. Я., Докучаева А. А., Лымарь С. Г., Итальянцев А. Г., Антонова И. А. — Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1985, т. 21, в. 11, с. 1827—1829.
- [2] Дашевский М. Я., Докучаева А. А., Анисимов К. И. — Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1986, т. 22, в. 10, с. 1599—1602.
- [3] Дашевский М. Я., Докучаева А. А., Корляков Д. Н., Салманов А. Р. — В кн.: Физика кристаллизации. Калинин, 1987, с. 4—10.
- [4] Бабицкий Ю. М., Горбачева Н. И., Гринштейн П. М. — ФТП, 1984, т. 18, в. 7, с. 1308—1314.
- [5] Баженов В. К., Фистуль В. И. — ФТП, 1984, т. 18, в. 8, с. 1345—1348.
- [6] Srinivason J., Krishnamurthy A., Sher A., An-Ban Chen. — Appl. Phys. Lett., 1985, v. 47, N 2, p. 160—162.
- [7] Неймарк Е. И., Шанина Б. Д. — ФТП, 1987, т. 21, в. 4, с. 757—759.
- [8] Горбачева Н. И., Курбаков А. И., Мильвидский М. Г. — Кристаллография, 1986, т. 31, в. 5, с. 994—996.
- [9] Кустов В. Е., Мильвидский М. Г. — ФТП, 1986, т. 20, в. 2, с. 270—273.
- [10] Дашевский М. Я., Докучаева А. А., Абаева Т. В. — Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1987, т. 23, в. 7, с. 1061—1064.
- [11] Васильев А. Л., Киселев Н. А., Докучаева А. А., Дашевский М. Я. — В кн.: Тез. докл. XIII Всес. конф. по электронной микроскопии. Сумы, 1987, т. 1, с. 196—197.
- [12] Rea S. N., Lawrence J. D., Anthony J. M. — J. Electrochem. Soc., 1987, v. 134, N 3, p. 752—753.
- [13] Morar J. F., Meyerson B. S., Karlsson U. O. — Appl. Phys. Lett., 1987, v. 50, N 8, p. 463—465.
- [14] Logan R. A., Rowell J. M., Trumbore F. A. — Phys. Rev., 1964, v. 136, p. 1751—1757.
- [15] Baginski T. A., Monkowski J. R. — J. Electrochem. Soc., 1986, v. 132, N 1, p. 242—247.
- [16] Заварицкая В. А., Кудинов А. В., Миляев В. А., Никитин В. А., Прохоров А. М., Ширков А. В. — ФТП, 1984, т. 18, в. 12, с. 2160—2165.
- [17] Kenshiro Nakashima. — Japan. J. Appl. Phys., 1987, v. 26, N 2, p. 312—313.

Московский институт
стали и сплавов

Получено 4.01.1988
Принято к печати 25.01.1988

ФТП, том 22, вып. 6, 1988

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ОЛОВА НА НАКОПЛЕНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В *n*-Si

Добровинский Ю. М., Соснин М. Г., Цмоць В. М., Шаховцов В. И.,
Шиндич В. Л.

Ранее [1] нами было показано, что при облучении большими потоками электронов в *p*-Si, легированном оловом, скорость накопления А-центров и дивакансий меньше, чем в контрольном материале. Это обусловлено эффективным захватом вакансий атомами олова. Было определено также, что вероятность захвата вакансий на олово (χ_{VSn}) в 3 раза превышает вероятность захвата вакансий на кислород (χ_{VO}). Представляет интерес проверить эти результаты на *n*-Si<Sn> при его облучении меньшими дозами γ -квантов.

Примесь олова вводилась в *n*-Si в процессе его выращивания из расплава. Контрольный материал *n*-Si выращивался в идентичных условиях и по своим параметрам практически не отличался от исследуемого. Содержание углерода и кислорода в легированных и контрольных образцах определялось по спектрам ИК поглощения, а содержание олова — нейтронно-активационным анализом (см. таблицу).

Образцы облучались γ -квантами ^{60}Co на установке МРХ-гамма-25М при 60 °С. Контроль за накоплением радиационных дефектов (РД) проводился методом нестационарной емкостной спектроскопии (DLTS) [2]. С этой целью на исследуемых образцах создавались барьеры Шоттки или *p*-*n*-переходы. Барьеры Шоттки получали методом термического напыления золота в вакууме на холодную подложку исследуемого материала, а *p*-*n*-переходы — диффузией алюминия при 1280 °С в течение 20 ч. Время жизни неосновных носителей тока в базе