

О ПРИРОДЕ ДЕФЕКТОВ С УРОВНЕМ $E_c - 0.18$ эВ В КРЕМНИИ

Кучинский П. В., Ломако В. М., Шахлевич Л. Н.

Установлено, что энергетическому уровню $E_c - 0.18$ эВ в «бескислородном» кремнии могут соответствовать по крайней мере четыре типа дефектов, отжигающихся в три стадии. Один из дефектов идентифицирован как конфигурационно-бистабильный.

В образцах с большим содержанием кислорода обнаружена колебательная реакция перестройки дефектов с уровнем $E_c - 0.18$ эВ в дефект с уровнем $E_c - 0.34$ эВ.

Введение. Обилие результатов по кинетике накопления и параметрам радиационных дефектов в кремнии не привело к достоверному установлению природы многих центров. В последние годы стал широко применяться метод емкостной спектроскопии, имеющий достаточно высокое «спектральное» разрешение и позволяющий не только определять предельно низкие концентрации электрически активных центров, их энергетические уровни в запрещенной зоне, сечения захвата носителей, но и судить о симметрии центров, их взаимодействии с решеткой в различных зарядовых состояниях. Данные, полученные этим методом, заставляют по-иному взглянуть на природу многих радиационных дефектов в кремнии, в частности на природу известного центра с энергетическим уровнем $E_c - 0.18$ эВ. На сегодняшний день сложилось мнение, что в материале с высоким содержанием кислорода ($\sim 10^{17} \div 10^{18}$ см⁻³) этот уровень обусловлен комплексом вакансия—кислород (А-центр), а в кремнии с низким содержанием кислорода ($\leq 10^{16}$ см⁻³) наряду с А-центрами образуются дефекты, содержащие углерод [1-3].

В данной работе методом нестационарной емкостной спектроскопии исследовались стабильность и перестройка радиационных дефектов с уровнем $E_c - 0.18$ эВ в *n*-кремнии с различным содержанием кислорода.

Образцы. Образцы представляли собой *p-n*-структуры на основе зонного и нейтронно легированного (НЛК) кремния ($n_0 = 10^{14}$ см⁻³). Концентрация кислорода в исходных кристаллах НЛК составляла $\leq 2.5 \cdot 10^{15}$ см⁻³. *p-n*-Переходы на основе НЛК создавались имплантацией бора с последующим формированием в атмосфере аргона («бескислородные» образцы). Также создавались *p-n*-переходы диффузией бора из боросиликатного стекла при 1150 °С в атмосфере кислорода в НЛК и зонный кремний («кислородные» образцы). Оценки концентрации кислорода в зондируемой области показывают, что в результате диффузии она достигает $\sim 3 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Кроме того, изучались $p^+ - n - n^+$ -структуры, полученные эпитаксией *n*-слоя на *n*⁺-подложку ($n_0 = 3 \cdot 10^{15}$ см⁻³) с последующей эпитаксией *p*⁺-слоя.

Образцы облучались γ -квантами ⁶⁰Со ($I = 1.05 \cdot 10^{12}$ с⁻¹·см⁻², $T \leq 40$ °С). Проводился изохронный отжиг всех структур ($\Delta t = 30$ мин, $T = 100 \div 400$ °С).

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Эффективность введения дефектов с уровнем $E_c - 0.18$ эВ в кислородных и эпитаксиальных образцах практически одинакова, а в бескислородных значительно выше (в ~ 2 раза). На рис. 1 представлены результаты отжига дефектов с уровнем $E_c - 0.18$ эВ в бескислородных и эпитаксиальных структурах. В бескислородных образцах наблюдаются три стадии отжига: 100 ÷ 140, 200 ÷ 280 и 320 ÷ 400 °С. С учетом литературных данных по отжигу комплекса вакансия—кислород [4] стадией

в области $320 \div 400$ °С можно отнести к отжигу *A*-центра. Следует отметить, что скорость введения *A*-центра практически одинакова во всех трех типах образцов.

Исходя из предположения о подвижности *E*-центра как целого [5] и данных по его температурной стабильности в некоторых работах [6, 7] делается вывод о том, что стадия отжига дефектов с уровнем $E_c - 0.18$ эВ в области $100 \div 140$ °С обусловлена их взаимодействием с *E*-центром. Однако, как видно из рис. 1, *a*, в нашем случае такое предположение не оправдано, поскольку концентрация центров $E_c - 0.43$ эВ составляет ~ 10 % от доли дефектов с уровнем $E_c - 0.18$ эВ, отжигающихся на первой стадии. Более того, в структурах на основе эпитаксиального кремния в области отжига центров $E_c - 0.43$ эВ концентрация дефектов с уровнем $E_c - 0.18$ эВ не уменьшается, а возрастает (рис. 1, *б*). Это свидетельствует о необоснованности интерпретации первой стадии отжига дефектов с уровнем $E_c - 0.18$ эВ, так же как и их взаимодействие с *E*-центром.

Попытка установить кинетику накопления дефектов, отжигающихся на первой стадии, путем выделения указанной стадии в образцах, облученных различными потоками, показала, что эффективность их образования колеблется

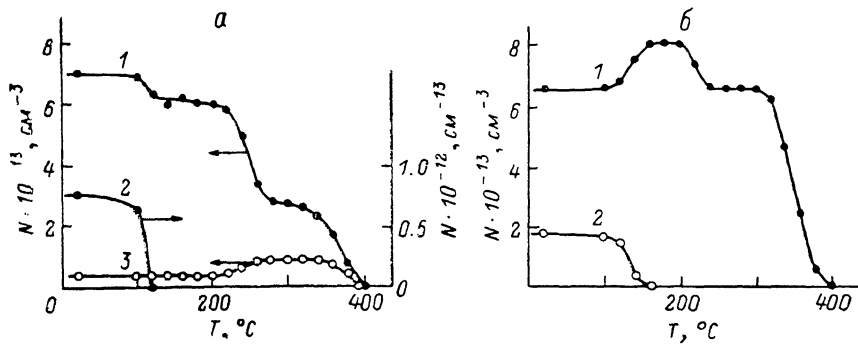


Рис. 1. Изменение концентрации центров в «бескислородных» (*a*) ($\Phi_1 = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) и эпитаксиальных (*б*) ($\Phi_1 = 2.9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) структурах в процессе изохронного отжига.

1 — $E_c - 0.18$, 2 — $E_c - 0.43$, 3 — $E_b + 0.34$ эВ.

от образца к образцу в пределах порядка. Такая ситуация возможна, если в состав указанных дефектов входят атомы примеси, неоднородно распределенной по кристаллу. Можно предположить, что такой примесью является углерод [8]. Однако в исследованных структурах в интервале $100 \div 200$ °С не наблюдается изменения концентрации дефектов с уровнем $E_b + 0.34$ эВ (рис. 1, *a*), свойства которых описаны в [9] и которые, по литературным данным, содержат углерод [10-12]. Следовательно, в состав дефектов с уровнем $E_c - 0.18$ эВ, отжигающихся на первой стадии, углерод, по-видимому, не входит.

Исследование нестационарной емкости, обусловленной дефектами с уровнем $E_c - 0.18$ эВ, в зависимости от заполнения ловушек электронами позволило установить, что амплитуда сигнала зависит от длительности импульсов заполнения ловушек электронами t_n . При $t_n \geq 10^{-3}$ с амплитуда сигнала достигает максимальной величины. С уменьшением длительности заполняющих импульсов амплитуда сигнала падает на ≈ 20 %, одновременно наблюдаются появление и рост сигнала с центра с энергией термоактивации эмиссии $E_A = 0.12$ эВ, причем максимальное значение сигнала от центра $E_c - 0.12$ эВ (*A*-сигнал) равно изменению амплитуды сигнала (*B*-сигнал) от центра $E_c - 0.18$ эВ. При условии, что период следования импульсов много больше, чем постоянная времени термоэмиссии электронов для центра $E_c - 0.18$ эВ, имеет место следующее соотношение между амплитудами *A*- и *B*-сигналов: $\Delta C_A(t_n) + \Delta C_B(t_n) = \text{const}$ (рис. 2). Это позволяет заключить, что энергии термоактивации эмиссии E_A и E_B соответствуют не двум различным дефектам, а двум состояниям одного дефекта. Действительно, при временах заполнения ловушек электронами, много меньших времени их перестройки из состояния *A* в состояние *B*, в эксперименте регистрируется только *A*-состояние с энергией термоактивации эмиссии E_A . С увеличением длительности импульсов заполнения электронами

дефекты, захватив электрон, переходят в B -состояние, тем самым уменьшая амплитуду A -состояния. В то же время доля B -состояний растет, и при $t_n \gg \tau_n$ (где τ_n — характеристическое время перестройки состояния $A \rightarrow B$) регистрируются только дефекты с энергией термоактивации эмиссии E_B . Подобное явление перестройки дефектов наблюдалось в [13].

Концентрация ловушек в состоянии B (при переходе $A \rightarrow B$) описывается выражением

$$N_B(t_n) = N_0 [1 - \exp(-t_n/\tau_n)],$$

где N_0 — концентрация центров, захвативших электрон, в начальный момент времени.

В свою очередь, время перестройки зависит от температуры и хорошо описывается в рамках модели реакции первого порядка

$$\tau_n = \tau_0 \exp(-E_T/kT),$$

где $E_T = 0.15$ эВ — энергия активации перестройки $A \rightarrow B$, а $\tau_0^{-1} = 2.8 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ — частотный фактор.

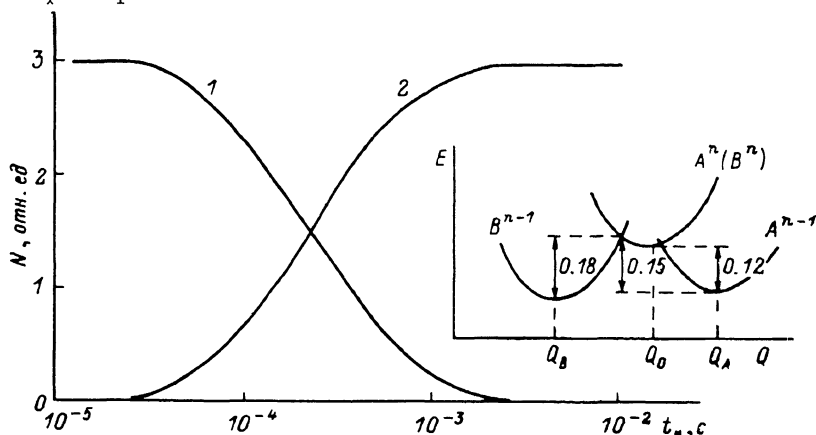


Рис. 2. Зависимость концентрации конфигурационно-бистабильного дефекта в состояниях A (1) и B (2) от длительности импульсов заполнения и его конфигурационно-координатная диаграмма.

Наблюдаемые переходы можно описать в рамках конфигурационно-координатной диаграммы [14], показанной на рис. 2. Незаполненному состоянию центра при наличии свободной пары электрон—дырка соответствует кривая A^n (B^n), которая является общей для обоих состояний. В зависимости от температуры образца и времени заполнения центров электронами дефекты переходят в состояние, описываемое кривой A^{n-1} или B^{n-1} , соответственно характеризуемое новым равновесным значением обобщенной координаты Q_A или Q_B .

При низких температурах и коротких длительностях импульсов заполнения ($t_n \leq 10^{-5}$ с) захват электрона переводит систему в состояние A^{n-1} . Энергии E_A соответствует термоактивированный переход из состояния A^{n-1} в A^n . При этом переход системы в состояние B^{n-1} ограничивается барьером E_T . С ростом температуры и длительности импульсов заполнения вероятность преодоления барьера E_T возрастает и дефекты переходят в состояние B^{n-1} . Переход системы из состояния B^{n-1} в состояние B^n (A^n) определяется величиной энергии термоэмиссии E_B . Так как состояние B^{n-1} при равновесном значении $Q = Q_B$ характеризуется меньшей по сравнению с состоянием A^{n-1} ($Q = Q_A$) величиной полной энергии, то конфигурация B является стабильной, а конфигурация A — метастабильной.

Следует отметить, что эффективность образования таких центров в бескислородных структурах выше примерно в 2 раза, чем в кислородных. На основании этого можно предположить, что в их состав не входит кислород. Отжиг бистабильного центра происходит на второй стадии. Однако, как видно из рис. 3, кроме него, на этой стадии отжигается еще один центр, который эффек-

тивно вводится только в бескислородных образцах. В соответствии с [12] на данной стадии отжигаются комплексы C_i-C_s .

Кроме того, в интервале температур $200 \div 280$ °C наблюдается дообразование углеродосодержащих дефектов с уровнем $E_v+0.34$ эВ (рис. 1, а). Возрастание концентрации этих центров существенно меньше, чем концентрация дефектов с уровнем $E_c-0.18$ эВ, отжигающихся на второй стадии. Это свидетельствует о диссоциации центров $E_c-0.18$ эВ с уходом части освободившегося углерода на дообразование центров $E_v+0.34$ эВ.

Рассмотрим некоторые особенности термического отжига центра $E_c-0.18$ эВ в кислородных образцах на основе НЛК и зонного кремния. Так же как и в бескислородных образцах, в них наблюдается конфигурационно-бистабильный центр, и стадия отжига $200 \div 280$ °C обусловлена только им, поскольку комплекс C_i-C_s не образуется в этих структурах. Скорость введения центра с уровнем $E_c-0.18$ эВ (исключая бистабильный дефект) в кислородных образцах совпадает со скоростью введения А-центра в материале, полученном по Чохральскому, и составляет $2.4 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹. Однако в интервале $100 \div 200$ °C центры с уровнем $E_c-0.18$ эВ (E1) перестраиваются в дефекты с уровнем $E_c-0.34$ эВ (E2). При $T > 200$ °C наблюдается обратная перестройка $E2 \rightarrow E1$.

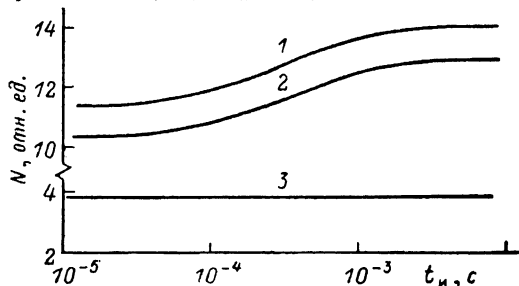


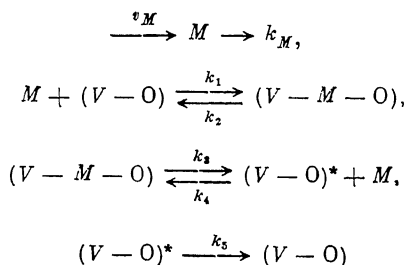
Рис. 3. Зависимость концентрации центров с уровнем $E_c-0.18$ эВ в «бескислородных» образцах от длительности импульсов заполнения на различных стадиях отжига.

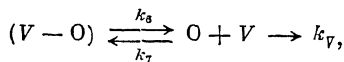
1 — после облучения; после отжига T , °C: 2 — 180, 3 — 300.

Процесс перестройки идет с сохранением полного числа дефектов до 250 °C. Поскольку в кристалле всегда есть большое количество стоков для компонент отжигающихся дефектов [15], то процесс полной взаимной перестройки вероятнее связать с изменением конфигурации дефектов, а не с их отжигом.

Для более детального изучения наблюдаемой перестройки проводился изотермический отжиг образцов при нескольких температурах. На рис. 4 показаны результаты отжига при 320 °C. Для исключения влияния распада комплексов, наблюдаемого при больших временах отжига, концентрации центров E1 и E2 нормированы на их суммарную концентрацию для текущего времени отжига: $f = N_{1,2}(t) / [N_1(t) + N_2(t)]$. В течение первых ~5 с происходит полное исчезновение дефектов E1, сопровождающееся появлением в такой же концентрации дефектов E2. В дальнейшем процесс идет в обратном направлении: центры E2 исчезают, а вместо них появляются дефекты E1. Таким образом, концентрация дефектов с уровнем $E_c-0.18$ эВ испытывает полный цикл колебаний (появление—исчезновение—появление). Возможность наблюдения поведения системы дефектов во времени при $t > 10^6$ с ограничена термическим распадом А-центра. Попытки исследования колебательного режима перестройки дефектов при более низкой температуре показали, что время перехода системы дефектов из одного состояния в другое возрастает на несколько порядков, что делает проведение такого эксперимента нереальным.

Для описания наблюдаемого поведения дефектов E1 и E2 во времени предлагается следующая схема [16]:





где M — подвижный при $T \approx 100$ °С дефект, генерируемый со скоростью v_M и уходящий на сток с константой скорости k_M , причем скорости его генерации и ухода на стоки зависят от времени. Захват комплексом $(V-O)$ подвижной компоненты M приводит к структурной перестройке центра через промежуточное состояние $(V-M-O)$ в состояние $(V-O)^*$, дающее в запрещенной зоне уровень $E_c = 0.34$ эВ. Эта структурная перестройка сопровождается высвобождением компоненты M . В дальнейшем идет перестройка $(V-O)^* \rightarrow (V-O)$. Последнее уравнение описывает термический распад комплекса $(V-O)$ с уходом вакансий на стоки. Существенным для возникновения колебаний в данной схеме, как и в случае [17], является связывание компоненты M комплексом $(V-O)$ с последующим ее высвобождением.

Из рис. 4 видно, что время перестройки $E1 \rightarrow E2$ составляет ~ 5 с, а обратного процесса $E2 \rightarrow E1$ — $\sim 10^6$ с. Это указывает на существенное возрастание

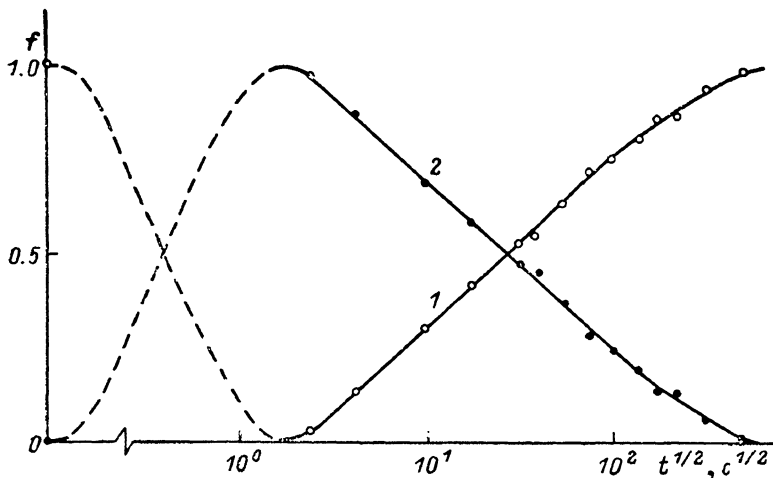


Рис. 4. Зависимость нормированной концентрации дефектов от времени изотермического отжига в «кислородных» образцах ($T = 320$ °С).

1 — $E_c = 0.18$ эВ ($E1$), 2 — $E_c = 0.34$ эВ ($E2$).

«периода» колебаний. Такая ситуация может реализоваться, поскольку, как показано в [17], период колебаний зависит от скоростей поступления взаимодействующих веществ. В нашем случае, например, можно предположить изменение скорости поступления дефекта M в результате истощения его источника.

Изучение кинетики перестройки (в предположении реакции первого порядка) позволило оценить энергию активации процесса перехода $E1 \rightarrow E2$, которая составляет 0.7 эВ. В первом приближении энергию активации трансформации $E1 \rightarrow E2$ можно связать с энергией миграции дефекта M . Сравнение полученного значения для энергии активации процесса перестройки с данными для энергии миграции собственных междоузельных атомов (0.85 эВ) и атомов углерода (0.80 эВ) в кремнии [18] дает удовлетворительное совпадение. Это позволяет предположить, что в данном случае подвижным дефектом M , приводящим к колебательной реакции взаимодействия дефектов, могут быть атомы углерода или собственные междоузельные атомы кремния.

Заключение. Изучение неравновесных процессов релаксации (дефект — окружающая решетка) при изменении зарядовых состояний центров дает дополнительную информацию о природе дефектов.

Исследование таких процессов позволило установить, что в отличие от имеющегося в литературе мнения, что уровень $E_c = 0.18$ эВ обусловлен двумя дефектами (A -центр и комплекс $C_i - C_s$), указанному энергетическому уровню могут соответствовать по крайней мере четыре типа дефектов, отжигающихся в три стадии. Исследование процессов релаксации решетки при изменении за-

рядового состояния этих дефектов дало возможность идентифицировать один из них как конфигурационно-бистабильный и выделить его вклад. Предполагается, что он не является А-центром.

Показано, что дефект с уровнем $E_c = 0.18$ эВ, отжигающийся на первой ($100 \div 140$ °С) стадии, по-видимому, не содержит углерода и его отжиг нельзя объяснить взаимодействием с Е-центром.

В образцах с большим содержанием кислорода обнаружена колебательная реакция перестройки дефектов с уровнем $E_c = 0.18$ эВ в дефект с уровнем $E_c = 0.34$ эВ. Предложена модель такого процесса с участием А-центра. Экспериментально показана возможность существования колебательной реакции взаимодействия дефектов в полупроводниках.

Л и т е р а т у р а

- [1] Watkins G. D., Brower K. L. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, N 22, p. 1329—1332.
- [2] Brower K. L. — Phys. Rev. B: Sol. St., 1974, v. 9, N 6, p. 2607—2610.
- [3] Литвинко А. Г., Макаренко Л. Ф., Мурин Л. И., Ткачев В. Д. — ДАН БССР, 1979, т. 23, в. 6, с. 522—524.
- [4] Corbett J. W., Watkins G. D., Chrenko R. M., McDonald R. G. — Phys. Rev., 1961, v. 121, N 4, p. 1015—1022.
- [5] Watkins G. D., Corbett J. W. — Disc. Farad. Soc., 1961, v. 31, p. 86—95.
- [6] Лугаков П. Ф., Лукьяница В. В. — ФТП, 1983, т. 17, в. 1, с. 166—168.
- [7] Murin L. I. — Phys. St. Sol. (a), 1986, v. 93, N 2, p. K147—K149.
- [8] Guldberg J. — J. Phys. D: Appl. Phys., 1978, v. 11, N 14, p. 2043—2057.
- [9] Кучинский П. В., Ломако В. М., Шахлевич Л. Н. — ФТП, 1987, т. 21, в. 8, с. 1471—1473.
- [10] Kimerling L. C. — In: Rad. Eff. Semicond. Conf. Ser. N 31. Bristol—London, 1977, p. 221—230.
- [11] Губская В. И., Кучинский П. В., Ломако В. М. — ФТП, 1986, т. 20, в. 6, с. 1055—1059.
- [12] Литвинко А. Г., Макаренко Л. Ф., Мурин Л. И., Ткачев В. Д. — ФТП, 1980, т. 14, в. 4, с. 776—780.
- [13] Jellison G. E. — J. Appl. Phys., 1982, v. 53, N 8, p. 5715—5719.
- [14] Кучинский П. В., Ломако В. М., Шахлевич Л. Н. — Письма ЖЭТФ, 1986, т. 43, в. 9, с. 423—425.
- [15] Gubskaya V. I., Kuchinskii P. V., Lomako V. M. — Rad. Eff., 1981, v. 55, N 1-2, p. 35—38.
- [16] Кучинский П. В., Ломако В. М., Шахлевич Л. Н. — Письма ЖЭТФ, 1987, т. 45, в. 7, с. 350—352.
- [17] Сельков Е. Е., Назаренко В. Г. — Биофизика, 1980, т. 25, в. 6, с. 1006—1010.
- [18] Емцев В. В., Машовец Т. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М., 1981. 248 с.

Научно-исследовательский институт
физических проблем

им. А. Н. Севченко при БГУ им. В. И. Ленина

Минск

Получена 15.07.1987

Принята к печати 14.01.1988