

ких условиях стабилизируется система относительно более крупных дефектов, а так как процессы идут при интенсивном облучении, то радиационно-ускоренная диффузия приводит к выравниванию их распределения, т. е. к оптической однородности слоя.

Величины показателя преломления и поглощения ( $4.65 \pm 0.05$  и  $0.65 \pm 0.05$  соответственно) хорошо совпадают с аналогичными, приведенными в работе [1] для отдельных типов дефектов, т. е. имплантация ионов фосфора с плотностью потока ионов  $15 \text{ мкА/см}^2$  может приводить к преобладанию в слое дефектов типа тетравакансий и  $VV$ -центров.

Авторы выражают благодарность Л. С. Смирнову за интерес к работе и полезное обсуждение.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Серяпин В. Г. — ФТП, 1985, т. 19, в. 1, с. 174.
- [2] Adams J. R., Bashara N. M. — Surf. Sci., 1975, v. 49, N 2, p. 441—458.
- [3] Воробьева Л. П., Дагман Э. Е., Любинская Р. И. и др. — Препринт ИФП СО АН СССР, № 2-86. Новосибирск, 1986. 36 с.
- [4] Дагман Э. Е., Любинская Р. И., Мардежов А. С. и др. — УФЖ, 1984, т. 29, в. 2, с. 187—193.
- [5] Мардежов А. С., Серяпин В. Г., Любинская Р. И. и др. — Ст. деп. М.: ВИНТИ, 1983, № 8714/83.
- [6] Мардежов А. С., Серяпин В. Г., Любинская Р. И. и др. — ФТП, 1979, т. 13, в. 12, с. 2347—2353.
- [7] Ohira F., Itakura M. — Japan. J. Appl. Phys., 1982, v. 21, N 1, p. 42—46.
- [8] Brice D. K. — Rad. Eff., 1970, v. 6, N 1, p. 77—87.

Институт физики полупроводников  
СО АН СССР  
Новосибирск

Получено 4.12.1987  
Принято к печати 17.12.1987

*ФТП, том 22, вып. 7, 1988*

### ВЛИЯНИЕ БЫСТРОДИФФУНДИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ НА МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КРЕМНИИ

Батунина А. В., Воронков В. В., Воронкова Г. И.,  
Калинушкин В. П., Мурина Т. М., Фирсов В. И., Шулепников М. Н.

В кристаллах чистого кремния наблюдаются оптические неоднородности радиусом  $6\text{--}10 \text{ мкм}$  [1, 2], природа которых связывается с растворением захваченных из расплава примесных микровключений и диффузией освобожденных из них атомов кислорода. Сами по себе эти кислородные облака дают очень слабый вклад в рассеяние света, однако при низких температурах происходит их активация быстро диффундирующими примесями, образующими заряженные комплексы с атомами кислорода. В результате исходные кислородные облака становятся скоплениями заряженных примесных центров и соответствующих им свободных носителей, которые и дают основной вклад в наблюдаемое малоугловое рассеяние света. Эта модель формирования оптических неоднородностей была установлена в работах [1-3], однако вопрос о конкретной природе быстро диффундирующих примесей, участвующих в активации (и даже о типе свободных носителей в рассеивающих скоплениях), оставался открытым. Для решения этой задачи требуется контролируемое введение в кристалл различных примесей.

В настоящей работе исследовалось изменение угловой диаграммы рассеяния после диффузионного введения примесей  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Zn}$ . Эти примеси при высоких температурах имеют достаточно высокую растворимость и достаточно высокий коэффициент диффузии [4, 5], что позволяет проводить контролируемое и равномерное по толщине образца диффузионное насыщение. Медь и железо имеют

важное технологическое значение как главные загрязняющие примеси в процессе приборных термообработок пластин кремния. Относительно этих примесей известно, что они образуют комплексы с кислородом [6, 7].

Для диффузионного легирования использовались шайбы толщиной 2 мм, вырезанные из кристалла высокочистого кремния *r*-типа (удельное сопротивление 20 кОм·см, время жизни носителей 400 нкс). Кристалл был выращен методом бестигельной зонной плавки из специального исходного кремния, прошедшего термодистилляционную очистку [8] и имевшего пониженную концентрацию остаточных примесей; это способствует проявлению эффекта от примеси, вводимой путем диффузии. Исходная интенсивность рассеяния была в несколько раз ниже, чем для аналогичных кристаллов без термодистилляции, однако диаграмма рассеяния имела обычную параболическую форму, что свидетельствует о частичном сохранении кислородосодержащих микровключений. Металлические примеси Cu, Fe или Zn наносились из водного раствора солей этих металлов на предварительно подготовленную поверхность (шлифовка, травление в 1HF : 2HNO<sub>3</sub>, промывка в деионизованной воде) с обеих сторон шайбы. Затем образец (для уменьшения потерь примеси) помещался между двумя полированными пластинами кремния и отжигался в течение 0.5—10 ч; время отжига выбиралось из условия, чтобы длина диффузии превышала половину толщины образца. В этом случае концентрация введенной примеси близка к ее растворимости, которая является известной функцией от температуры [4, 5]. Температуры отжига выбирались так, чтобы обеспечить концентрацию примеси в диапазоне 10<sup>14</sup>—10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>, и были равны 500—800 для Cu и 800—1000 °C для Fe, Zn. Охлаждение образцов после отжига было медленным (3 К/мин), чтобы облегчить процесс активации. После удаления защитных пластин и сошлифовки поверхностных слоев одни шайбы полировались для измерений малоуглового рассеяния (по методике, описанной в [9]), а другие, эквивалентные им шайбы использовались для измерения концентрации введенной примеси методом нейтронно-активационного анализа. Найденная концентрация отличалась от расчетной не более чем в 2 раза.

Наиболее подробные данные были получены для примеси меди. Угловая зависимость нормированной интенсивности рассеяния  $i = I/W$  (где *I* — интенсивность рассеянного света, *W* — мощность падающего излучения СО<sub>2</sub>-лазера) для отожженных образцов, как и для исходных, имела параболический вид [9] и соответствовала рассеивающим неоднородностям (примесным облакам) с характерным размером 5—7 мкм. Экстраполированная к нулевому углу интенсивность *i*<sub>0</sub> (пропорциональная квадрату локальной концентрации носителей в примесных облаках) оказалась немонотонной функцией от концентрации *N* введенной меди (рис. 1). При  $N \approx 2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> наблюдается резкий спад *i*<sub>0</sub>, за которым следует резкое возрастание; после этого *i*<sub>0</sub> продолжает возрастать, но более медленно. Разброс точек на рис. 1 связан скорее всего с различием параметров облаков в разных исходных образцах (погрешность определения *i*<sub>0</sub> невелика — менее 20 %). Ввиду разброса вертикальные линии на рис. 1 являются условными, однако можно с определенностью утверждать, что в довольно узком диапазоне *N* происходит сильное падение интенсивности. Наблюдаемая зависимость *i*<sub>0</sub> от *N* служит аргументом в пользу дырочного (акцепторного) характера примесных облаков в исходном состоянии. Действительно, медь в кремнии является мелким межузельным донором [4, 5], и первоначальное падение *i*<sub>0</sub> при увеличении *N* соответствует тому, что медь собирается в примесных облаках (в форме комплексов с кислородом) и компенсирует исходные акцепторы. При дальнейшем увеличении *N* происходит смена типа носителей в примесных облаках; теперь рассеяние обусловлено скоплениями электронов и возрастает с увеличением локальной концентрации доноров. Полное количество дырок, находящихся в примесных облаках в единице объема кристалла, было ранее оценено как  $\sim 3 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup> [2]. Полная концентрация меди, при которой наблюдается компенсация, на 2 порядка выше. Видимо, это связано с известным эффектом быстрой преципитации меди в процессе охлаждения [4, 5], благодаря чему лишь малая доля введенной меди участвует в компенсации облаков.

Резкое падение интенсивности *i*<sub>0</sub> с ростом концентрации вводимой примеси наблюдалось ранее для золота в кремнии [10] и объяснялось тем, что при не-

которой критической концентрации в исходных донорных облаках происходит переход межузельного донорного золота в преобладающую для этой примеси акцепторную узельную форму (что сопровождается эмиссией межузельных атомов Si<sub>i</sub> и возможно лишь при высокой концентрации стоков для Si<sub>i</sub>). Однако с учетом приведенных выше данных более естественно объяснять влияние Au тем же механизмом, что и для Cu, т. е. простой компенсацией исходных акцепторных облаков донорным межузельным золотом. Интересно, что примесные облака в кристаллах чистого германия тоже являются акцепторными (дырочными), поскольку они компенсируются в процессе дрейфа доноров лития [11], а также служат крупномасштабными ловушками для дырок в германиевых детекторах ядерных излучений [12].

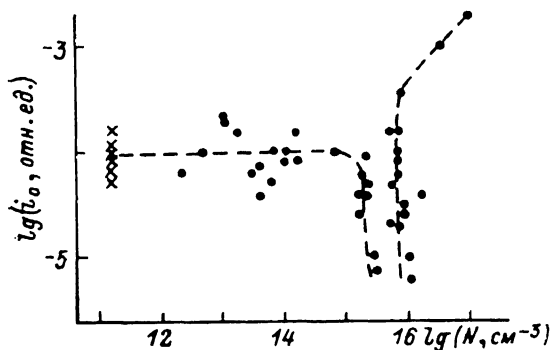


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеяния света  $i_0$  от концентрации меди  $N$  после диффузионного отжига.

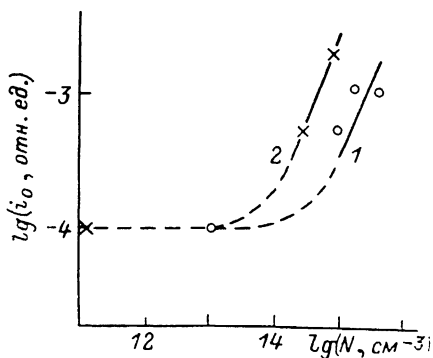


Рис. 2. Влияние концентрации примесей Fe (1) и Zn (2) на интенсивность рассеяния.

Данные по влиянию Fe и Zn гораздо менее подробны: диффузионное насыщение железом проводилось для трех образцов, а цинком — всего для двух образцов. Эти результаты, представленные на рис. 2, показывают, что обе эти примеси при достаточно большой концентрации существенно повышают интенсивность рассеяния, т. е. также принимают участие в активации примесных облаков.

Основной вывод данной работы состоит в том, что примесные облака в чистом кремнии являются скоплениями дырок (т. е. акцепторной примеси). Известные быстродиффундирующие примеси (Cu, Au, Fe, Li) являются донорами и их участие в активации облаков сводится лишь к частичной компенсации (пока их концентрация не слишком высока). Основная же активация примесных облаков происходит благодаря некоторой быстродиффундирующей акцепторной примеси, природа которой остается неясной. Возможный кандидат на эту роль — примесь бария, которая, согласно [13], образует мелкие акцепторные комплексы с кислородом.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Воронков В. В., Воронкова Г. И., Зубов Б. В., Калинушкин В. П., Крынецкий Б. Б., Мурина Т. М., Прохоров А. М. — ФТТ, 1977, т. 19, в. 6, с. 1784—1791.
- [2] Воронков В. В., Воронкова Г. И., Зубов Б. В., Калинушкин В. П., Климанов Е. А., Мурина Т. М., Прохоров А. М. — ФТП, 1979, т. 13, в. 5, с. 846—853.
- [3] Воронков В. В., Заболотский С. Е., Калинушкин В. П., Мурина Т. М., Прохоров А. М., Прохоров С. Б. — В кн.: Тез. докл. VI Всес. конф. по росту кристаллов. Ереван, 1985, т. 1, с. 26—27.
- [4] Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л., 1972. 384 с.
- [5] Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М., 1977. 562 с.
- [6] Воронков В. В., Воронкова Г. И., Иглицын М. И. — В кн.: Науч. тр. Гиредмета. М., 1965, т. 25, с. 136—139.
- [7] Wunstel K., Froehner K. H., Wagner P. — Physica, 1983, v. 116B+C, N 1-3, p. 301—305.
- [8] Воротынец В. М., Девятых Г. Г., Дроздов П. К. — В кн.: Получение веществ для волоконной оптики. Горький, 1980, с. 72—77.
- [9] Воронков В. В., Воронкова Г. И., Зубов Б. В., Калинушкин В. П., Крынецкий Б. Б., Мурина Т. М., Прохоров А. М. — ФТТ, 1981, т. 23, в. 1, с. 117—125.

- [10] Воронкова А. В., Калинушкин В. П., Мурина Т. М., Сысоева Н. С. — ФТП, 1985, т. 19, в. 10, с. 1902—1904.
- [11] Воронков В. В., Воронкова Г. И., Калинушкин В. П., Мурина Т. М., Петрова Е. А., Плоппа М. Г., Прозумент Э. Б., Соловьев А. Б. — ФТП, 1984, т. 18, в. 12, с. 2222—2224.
- [12] Воронков В. В., Воронкова Г. И., Даненгириш С. Г., Зубов Б. В., Калинушкин В. П., Мурина Т. М., Петрова Е. А., Прохоров А. М., Строкан Н. Б., Чикалова-Лузина О. П. — ФТП, 1982, т. 16, в. 10, с. 1752—1758.
- [13] Воронкова Г. И., Воронков В. В., Головина В. Н., Денисова Л. А., Александрова Г. И. — В кн.: Науч. тр. Гиредмета. М., 1974, т. 66, с. 143—146.

Институт общей физики АН СССР  
Москва

Получено 14.09.1987  
Принято к печати 5.01.1988

ФТП, том 22, вып. 7, 1988

## ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ СЕРОЙ НА ОБРАЗОВАНИЕ ГЛУБОКИХ ЦЕНТРОВ В $n$ -InP ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

Кольченко Т. И., Ломако В. М., Мороз С. Е.

Вопрос о взаимодействии первичных радиационных дефектов (РД) с примесями является одним из важнейших в радиационной физике полупроводников. Хорошо известно, что в кремнии и германии мелкие легирующие примеси активно взаимодействуют с первичными РД (вакансиями или междоузлиями), в результате чего образуются комплексы, ответственные за изменение свойств материала [1]. Систематические исследования РД в InP начались сравнительно недавно, и объем информации о влиянии примесей на процессы дефектообразования в этом материале пока весьма ограничен. Было обнаружено, что эффективность введения глубоких центров при облучении существенно уменьшается при увеличении концентрации цинка [2] и кремния [3], являющихся примесями замещения в подрешетке индия. Представляло интерес выяснить влияние примесей замещения в подрешетке фосфора на дефектообразование в InP.

В настоящей работе с помощью метода нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (НЕСГУ) изучалось влияние легирования серой на эффективность образования электронных ловушек в InP при облучении. Структуры с барьером Шоттки на основе эпитаксиальных пленок InP<S> толщиной  $\sim 10$  мкм ( $n_0 = 8 \cdot 10^{14} \div 6 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>) облучались  $\gamma$ -квантами <sup>60</sup>Co при 40 °С; интенсивность потока частиц составляла  $\sim 10^{12}$  см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>.

Спектр НЕСГУ облученных легированных структур был идентичен приведенному в [4] для специально не легированных структур и при потоках  $\Phi > > 10^{17}$  см<sup>-2</sup> включал три основных пика  $E1$ ,  $E4$  и  $E5$ , характеризующихся значениями энергий активации эмиссии 0.20, 0.4 и 0.60 эВ соответственно. Пик  $E1$  соответствовал одному из уровней многозарядного конфигурационно-бистабильного дефекта, называемого  $M$ -центром [5]. При измерениях  $M$ -центр всегда находился в  $A$ -конфигурации [4, 5]. В результате  $\gamma$ -облучения концентрации ловушек  $E1$ ,  $E4$ ,  $E5$  возрастали линейно с потоком облучения  $\Phi \leq 10^{19}$  см<sup>-2</sup>. Зависимости скоростей введения центров от уровня легирования серой представлены на рис. 1. Видно, что при легировании слоев до  $n_0 = 6 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> скорость введения основного центра  $E5$  медленно возрастает, а скорость введения  $E4$  практически не изменяется. Поскольку при увеличении концентрации серы на 3 порядка скорость введения ловушек возрастала не более чем в 1.5 раза, можно заключить, что атомы серы, по всей вероятности, не входят в состав дефектов, наблюдаемых методом НЕСГУ. В отличие от случая легирования серой при увеличении концентрации кремния в  $n$ -InP от  $5 \cdot 10^{15}$  до  $2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> наблюдалось уменьшение скорости введения электронных и дырочных ловушек на 1—2 порядка величины [3]. В частности, уровень с  $E_a = 0.64$  эВ, соответствующий ловушке  $E5$ , при  $n_0 = 1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> вообще не проявлялся в спектрах НЕСГУ,