

Электрические свойства кремния, термообработанного при 530°C и облученного электронами

© В.Б. Неймаш, В.М. Сирацкий, А.Н. Крайчинский, Е.А. Пузенко

Институт физики Национальной академии наук Украины,
252650 Киев, Украина

(Получена 16 декабря 1997 г. Принята к печати 17 февраля 1998 г.)

Методами емкостной спектроскопии глубоких уровней и эффекта Холла исследовано влияние термообработки при 530°C и последующего электронного облучения на электрические параметры монокристаллического кремния. Определено, что температура 530°C соответствует минимальной эффективности генерации кислородсодержащих термодоноров в интервале 500 ÷ 600°C. Показано, что термодфекты, образующиеся при 530°C (КТД-530), не влияют на образование основных типов вторичных радиационных дефектов при последующем электронном облучении. Установлено, что спектр уровней КТД-530 имеет сложный характер, изменяющийся с длительностью термообработки. Определены их основные характеристики. Аномально малое сечение захвата электронов на КТД-530 и отсутствие взаимодействия кислородсодержащих термодоноров с первичными радиационными дефектами объясняется эффектом экранирования их взаимодействия с подвижными зарядами вследствие неоднородного пространственного распределения кислородсодержащих термодоноров. Оценена локальная концентрация кислородсодержащих термодоноров в микронеоднородностях: $10^{17} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Введение

Вопросу о влиянии термообработки (ТО) на свойства Si посвящено большое количество экспериментальных работ, основные результаты которых достаточно подробно отражены в обзорах [1,2]. Установлено, что основной причиной изменения большинства свойств тигельного Si при незакалочных видах ТО является распад пересыщенного твердого раствора примеси кислорода (O_i) в Si. В результате этого образуется целый ряд кислородсодержащих дефектов весьма различных по размерам, концентрации, структуре и свойствам. Особое внимание уделяется исследованию электрически активных форм кислородсодержащих дефектов, так называемых кислородсодержащих термодоноров (КТД), которые наиболее эффективно образуются в температурных интервалах 350 ÷ 500 и 600 ÷ 800°C. Именно КТД обуславливают в большинстве случаев неоднородность и термическую нестабильность электрических параметров кристаллов Si. Этим определяется актуальность исследования КТД в прикладных целях для совершенствования технологии приборостроения на основе Si.

До настоящего времени не существует единого мнения о структуре и конкретном механизме формирования КТД. Одним из аспектов этих проблема является вопрос о сходстве и различии КТД, образующихся в двух вышеупомянутых температурных интервалах термообработки (КТД-1 и КТД-2 соответственно). В этом контексте представляют интерес исследования свойств дефектов, возникающих в Si при ТО в промежуточном интервале температур 500 ÷ 600°C, как переходных форм термодфектов от КТД-1 к КТД-2. В этом температурном диапазоне термообработки не отмечено интенсивного образования КТД, хотя кислород активно уходит из растворенного состояния. При этих температурах ТО большая часть образующихся в процессе распада

O_i -дефектов является электрически нейтральными, что существенно затрудняет их изучение. Однако возможно получить информацию о их свойствах электрическими методами, изучая влияние данных дефектов на накопление электрически активных вторичных радиационных дефектов (РД).

Объекты и методы исследования

Использовался промышленный Si марки КЭФ-45 со следующими исходными параметрами¹: концентрация свободных электронов при 300 К $n_e = (7-8) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, концентрация примеси кислорода в межузельном состоянии $N_O = (8-9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, концентрация углерода во внедренном состоянии $N_C < 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Все образцы вырезались из одного монокристалла.

Для генерации термодфектов проводилась термообработка на воздухе с точностью стабилизации температуры на уровне 2°C. Генерация радиационных дефектов производилась облучением электронами с энергией 3.5 МэВ и плотностью тока 0.2 мкА/см² в интервале доз $10^{15} \div 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при комнатной температуре. Контроль за накоплением электрически активных термо- и радиационных дефектов осуществлялся по температурным зависимостям эффекта Холла и методом емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS).

Результаты эксперимента и их обсуждение

При изучении переходных состояний кислородных преципитатов между состояниями дефектов типа КТД-1 и КТД-2 особый интерес представляют дефекты, возни-

¹ Марка КЭФ-45 — кремний *n*-типа проводимости, легированный фосфором с удельным сопротивлением 45 Ом · см.

кающие при таких температурах термообработки (ТО), когда КТД-1 уже практически не генерируется, а КТД-2 образуются еще достаточно слабо. Для определения таких температур мы исследовали зависимость приращения концентрации свободных электронов при $T = 300$ К $\Delta n_{300} = n_i - n_0$ (n_0 — концентрация электронов в исходном, n_i — в термообработанном Si) после 5-часовой ТО в интервале $500 \div 600^\circ\text{C}$. Полученные результаты приведены на рис. 1, где показана зависимость Δn_{300} от температуры изохронной термообработки. Видно, что минимум Δn_{300} , соответствующий минимальной темпу генерации КТД обоих видов, наблюдается при $T = 530^\circ\text{C}$. Далее мы исследовали образцы, термообработанные именно при этой температуре.

На рис. 2 представлена зависимость Δn от длительности ТО при 530 и 450°C . Видно, что во всем исследованном временном интервале темп генерации КТД при 530°C , ответственных за величину Δn , почти на порядок ниже, чем темп генерации КТД-1 при 530°C в этом же материале.

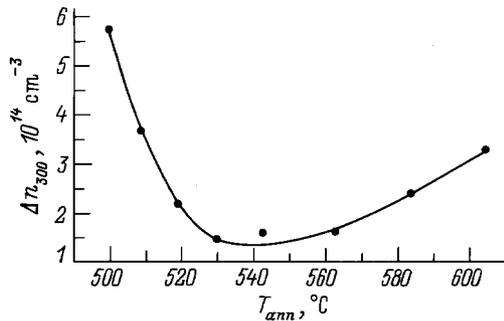


Рис. 1. Зависимость приращения концентрации свободных электронов при $T = 300$ К Δn_{300} от температуры изохронной термообработки T_{ann} .

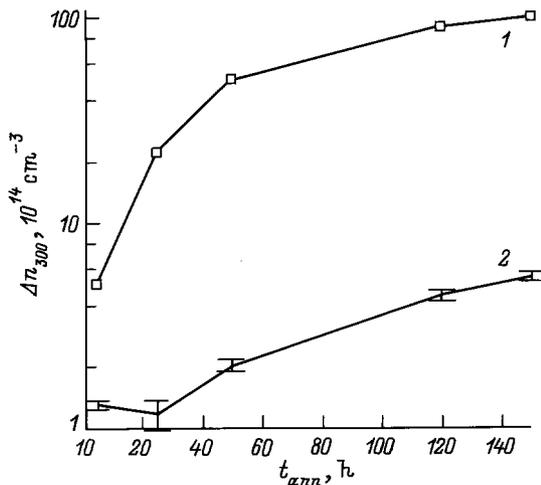


Рис. 2. Зависимости приращения концентрации свободных электронов от длительности термообработки t_{ann} при $T_{ann}, ^\circ\text{C}$: 1 — 450 , 2 — 530 .

Температурные зависимости концентрации свободных электронов в образцах, прошедших ТО при 530°C , имеют сложный характер и не описываются одно- или двухуровневой моделью дефектов. Это может означать наличие нескольких близко расположенных уровней дефектов в запрещенной зоне. Данные по эффекту Холла позволили определить из анализа низкотемпературной части зависимостей $n(1/T)$ эффективную энергию ионизации КТД (E_i), образующихся при 530°C . Результаты приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что энергия ионизации E_i монотонно уменьшается с увеличением длительности ТО при 530°C , что соответствует данным работ [3,4].

Таблица 1.

$t_{ann}, \text{ч}$	$E_i, \text{мэВ}$
5	39
25	26
150	23
300	22

Гораздо большие возможности для контроля электрических характеристик КТД предоставляет метод емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS). На рис. 3, 4 приведены характерные спектры DLTS тех же образцов, что использовались для измерения эффекта Холла. На спектре DLTS образцов, термообработанных в течение 5 ч при 530°C (рис. 3, а) различаются 3 пика. Всем им соответствует экспоненциальная релаксация сигнала DLTS, в том числе и низкотемпературному пику 1, который находится в температурном интервале, соответствующему перезарядке фосфора. Амплитуда пика 3 существенно изменяется от образца к образцу при том же режиме ТО. В образцах, термообработанных в течение 25 ч (рис. 3, б), сохраняются пики, присутствующие в предыдущем спектре. Наряду с этим в низкотемпературной части спектра появляется 2 новых пика (4 и 5). Пик 1 приобретает четко выраженную треугольную форму, характерную для пика фосфора. Амплитуда же пика 3 снова сильно зависит от выбора образца. Значительные изменения спектра DLTS наблюдаются после 150 ч ТО (рис. 4, а). Вместо отдельных пиков появляется новый широкий пик, образованный наложением по крайней мере 3 отдельных пиков. При этом амплитуда пика 2 заметно уменьшается при одновременном увеличении амплитуд пиков 4 и 5. По сравнению со спектром на рис. 3, б этот комбинированный пик несколько смещен в низкотемпературную область. Дальнейшая трансформация спектра после 300 ч ТО отображена на рис. 4, б. На спектре присутствуют пик фосфора и уширенный пик, еще больше смещенный в низкотемпературную область по сравнению с рис. 4, а. Сдвиг пика DLTS в сторону низких температур свидетельствует об уменьшении энергии ионизации центра, ответственного за возникновение этого пика. Из формы пика на рис. 4, б трудно определить количество исходных пиков DLTS, в

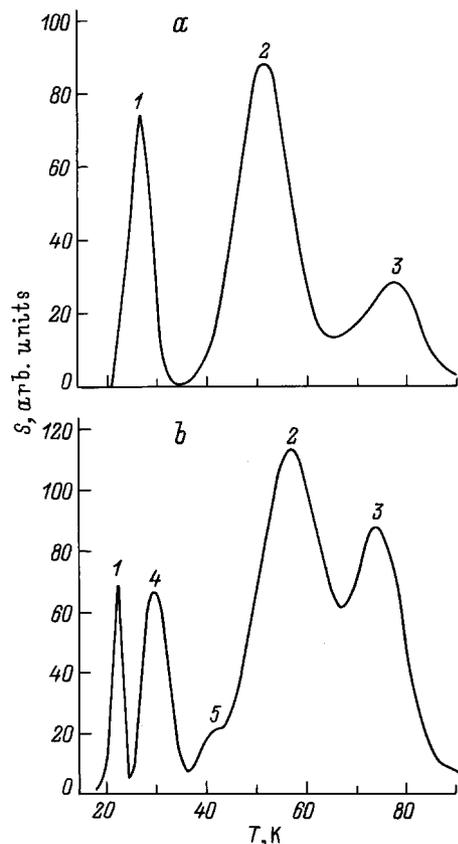


Рис. 3. Температурные зависимости амплитуды DLTS-сигнала для образца, термообработанного при 530°C в течение t_{ann} , ч: a — 5, b — 25.

результате наложения которых он образовался. Можно лишь отметить полное исчезновение компоненты, соответствующей пику 2 на рис. 3, a . Компьютерный анализ, как будет показано далее, позволяет описать данный спектр наложением 2 пиков. Необходимо отметить, что значительное колебание амплитуды пика 3 от образца к образцу, а также отсутствие очевидной корреляции его амплитуды с длительностью ТО не позволяют идентифицировать этот пик, как соответствующий какому-либо КТД.

Для определения энергии ионизации и сечения захвата носителей тока (σ) центрами, соответствующими каждому конкретному пику DLTS, была использована специальная компьютерная программа разделения перекрывающихся пиков. В табл. 2 приведены результаты анализа приведенных выше экспериментальных данных с помощью этой программы.

Результаты расчетов могут рассматриваться как приближительные для значений E_i и как оценочные для величин σ_i по следующим причинам.

Во-первых, неэкспоненциальность релаксации сигнала DLTS, соответствующего некоторым пикам. Так, в случае фосфора неэкспоненциальность обусловлена значительной релаксацией проводимости. В образцах, термообра-

ботанных в течение 150 и 300 ч, это делает невозможными какие-либо расчеты параметров данного пика, так как концентрация КТД близка к концентрации мелкой примеси.

Во-вторых, на результаты анализа, возможно, влияет эффект Пула-Френкеля, так как речь идет о мелких донорных центрах. Однако сопоставление табл. 1 и 2 обнаруживает удовлетворительное совпадение значений E_i , определенных двумя разными методами. Это может свидетельствовать о незначительном влиянии упомянутых факторов. Пик 1 на спектрах DLTS, имеющий характерную треугольную форму, является пиком, соответствующим примеси фосфора. Поскольку мы применяли не токовую, а емкостную спектроскопию, этот пик изображен схематически. Однако сама возможность его наблюдения является качественным подтверждением существования уровней с энергией ионизации $E_i < 0.044$ эВ. Характерно, что пики 4 и 5, а также пик 2 на рис. 4, a , имеющие энергии ионизации меньше, чем энергия ионизации фосфора, наблюдаются при более высоких температурах,

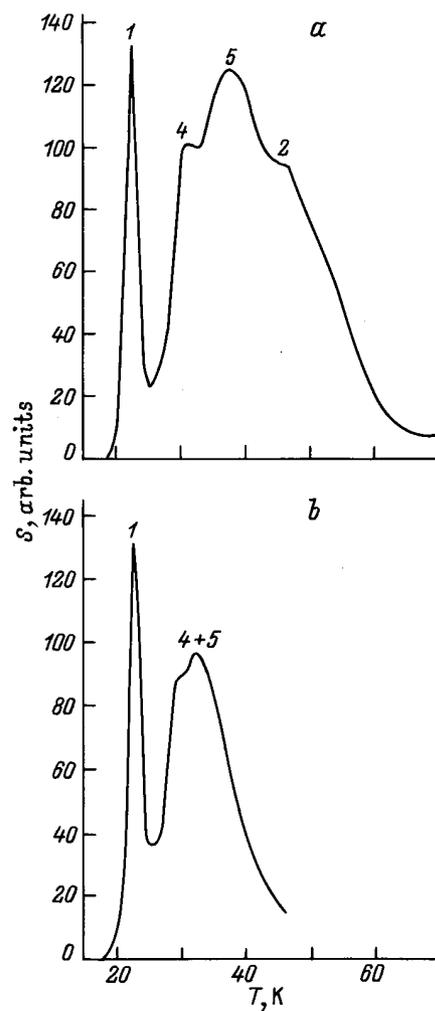


Рис. 4. Температурные зависимости амплитуды DLTS-сигнала для образца, термообработанного при 530°C в течение t_{ann} , ч: a — 150, b — 300.

Таблица 2.

$t_{амп}$, ч	E_1 , эВ	σ_1 , см ⁻²	E_2 , эВ	σ_2 , см ⁻²	E_3 , эВ	σ_3 , см ⁻²	E_4 , эВ	σ_4 , см ⁻²	E_5 , эВ	σ_5 , см ⁻²
5	0.042	$3.3 \cdot 10^{-12}$	0.05	$1.4 \cdot 10^{-18}$	0.083	$8.9 \cdot 10^{-18}$	—	—	—	—
25	0.047	$4.7 \cdot 10^{-12}$	0.058	$6.2 \cdot 10^{-18}$	0.087	$2.3 \cdot 10^{-17}$	0.033	$8.9 \cdot 10^{-17}$	0.039	$9.7 \cdot 10^{-19}$
150	—	—	0.03	$3.7 \cdot 10^{-20}$	—	—	0.019	$3.3 \cdot 10^{-19}$	0.022	$5 \cdot 10^{-20}$
300	—	—	—	—	—	—	0.018	$1.7 \cdot 10^{-19}$	0.019	$3.5 \cdot 10^{-20}$

чем пик фосфора. Это возможно благодаря тому, что сечение захвата электронов σ -центрами, соответствующими этим пикам, на несколько порядков меньше, чем сечение захвата атомами фосфора [5,6]. Такие значения σ характерны скорее для отталкивающих центров. Одним из возможных объяснений этого может быть сильно неоднородное пространственное распределение рассматриваемых центров. Действительно, сечение захвата электронов на положительно заряженный центр, согласно [7], можно представить в виде

$$\sigma = 4\pi r^3/3L, \quad (1)$$

где $r = e^2Z/4\pi\epsilon\epsilon_0kT$ — радиус захвата, eZ — заряд центра, L — параметр, независящий от температуры. Если КТД находятся в скоплениях, где их локальная концентрация значительно выше, чем в среднем по объему, то это может привести к экранированию заряда дефектов, что скажется на их взаимодействии с подвижными зарядами. С учетом экранирования (при $Z = 1$) величину r можно найти из выражения

$$e^2 \exp(-r/r_D)/4\pi\epsilon\epsilon_0r = kT, \quad (2)$$

где r_D — дебаевский радиус экранирования. Из соотношения (2) определялись значения радиуса захвата r при температурах, соответствующих пикам на спектрах DLTS, и подставлялись в выражение (1). Получены следующие значения сечения захвата σ в зависимости от величины локальной концентрации КТД в скоплении (N^*), см. табл. 3. Из сравнения расчетных (табл. 3) и экспериментальных (табл. 2) данных видно, что совпадение достигается при локальной концентрации КТД $N^* = 10^{17} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что согласуется с данными, полученными в работах [8,9].

Таблица 3.

N^* , см ⁻³	σ , см ⁻²
10^{17}	$5 \cdot 10^{-18}$
10^{18}	$6 \cdot 10^{-19}$
10^{19}	$4 \cdot 10^{-20}$
10^{20}	$3 \cdot 10^{-21}$

Таким образом, термообработка (ТО) при 530°C приводит к возникновению в запрещенной зоне Si по крайней мере четырех новых уровней. Их количество и концентрация изменяются с длительностью ТО. А именно, с ростом времени ТО концентрация образовавшихся вначале

более глубоких уровней уменьшается вплоть до полного исчезновения при одновременном возникновении более мелких уровней и возрастании их концентрации. По-видимому, это соответствует перестройке КТД подобной той, что наблюдается при 450°C [1,2]. Однако при 530°C эта перестройка носит более ярко выраженный характер.

Для выявления возможных свойств бистабильности исследуемых дефектов (КТД-530) мы изучили зависимость формы и амплитуды спектров DLTS от длительности импульса заполнения и условий охлаждения. Однако во всем диапазоне длительностей ТО при 530°C такого влияния не обнаружено.

Для изучения влияния термообработки на генерацию радиационных дефектов в Si те же образцы (после предварительной ТО при 530°C) подвергались облучению электронами. После этого опять записывались спектры DLTS и температурные зависимости концентрации свободных электронов. После облучения зарегистрированы уровни двух основных вторичных радиационных дефектов (РД): А-центра ($E_c - 0.17$ эВ) и Е-центра ($E_c - 0.44$ эВ). Анализ спектров DLTS показал, что облучение не влияет на параметры КТД при всех длительностях предварительной ТО при 530°C. В свою очередь параметры РД и скорость их генерации не зависят от длительности предварительной ТО и совпадают со значениями в контрольных (нетермообработанных) образцах. Получены следующие значения скоростей генерации А- и Е-центров: $dN_A/d\Phi = (0.20 \pm 0.05) \text{ см}^{-1}$ и, соответственно, $dN_E/d\Phi = (0.05 \pm 0.01) \text{ см}^{-1}$. Скорости удаления носителей тока, определенные из холловских измерений при 300 и 100 К, тоже зависят от длительности предварительной ТО.

Этот результат аналогичен данным работы [10], где показано, что дефекты типа КТД-1 и КТД-2 значительно менее чувствительны в воздействию ионизирующего излучения, чем химические доноры и не влияют на накопление основных вторичных РД. Эти факты не являются тривиальными, так как означают отсутствие или необычайно слабое взаимодействие между отрицательно заряженной (в типичных условиях эксперимента) первичной радиационной вакансией и положительно заряженным КТД. Такое взаимодействие в случае химических доноров приводит к образованию Е-центра (комплекса "вакансия-донор"). Одним из возможных объяснений отсутствия может быть предположение, что основная часть КТД-530 сосредоточена в мелких, но очень плотных скоплениях [3]. Тогда при условии $R \ll d \ll L$ (R — средний размер скоплений, L —

среднее расстояние между скоплениями, d — длина свободного пробега вакансий), указанное явление может быть обусловлено малой вероятностью встречи вакансий (V) и КТД по сравнению с вероятностью захвата V на другие стоки. Альтернативным объяснением может служить экранирование КТД в микроскоплениях, способное существенно ослабить кулоновское взаимодействие КТД с V , подобно выше рассмотренному объяснению при интерпретации сечения захвата электронов на КТД-530. Однако в данном случае о роли экранирования можно говорить лишь в качественном смысле, так как не учтенным остается коррелированное распределение атомов O_i в микроскоплениях КТД и вокруг них. Микроскопления КТД, по-видимому, всегда погружены в "атмосферу" из атомов O_i из-за того, что являются результатом преципитации O_i в исходных микрофлуктуациях концентрации O_i — "кислородных облаках" [11]. Эта атмосфера может служить дополнительным препятствием для проникновения V в микроскопления КТД и, соответственно, для их взаимодействия.

Заключение

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Минимум эффективности генерации кислородсодержащих термодоноров при изменении температуры термообработки T_{ann} наблюдается в области $T_{\text{ann}} \simeq 530^\circ\text{C}$, соответствующей переходу от доминирования дефектов типа КТД-1 (образующихся при T_{ann} в интервале $350 \div 500^\circ\text{C}$) к доминированию дефектов КТД-2 ($T_{\text{ann}} = 600 \div 800^\circ\text{C}$). Однако и при температуре $T_{\text{ann}} = 530^\circ\text{C}$ происходит генерация КТД с начальной скоростью около $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

2. При $T_{\text{ann}} = 530^\circ\text{C}$ в Si образуются по крайней мере 4 донорных уровня дефектов КТД-530, концентрация и энергия ионизации которых зависят от длительности термообработки. При длительностях ТО от 5 до 300 ч энергия ионизации этих КТД изменяется в диапазоне от 0.05 до 0.018 эВ. Концентрация КТД-530 при ТО в течение $t_{\text{ann}} = 300$ ч достигает 10^{15} см^{-3} , однако не является предельной.

3. Сечение захвата электронов на КТД-530 на несколько порядков меньше, чем на химический донор (фосфор). Дефекты КТД-530 в отличие от донора Р не теряют электрической активности под воздействием электронного облучения и не влияют на генерацию вторичных радиационных дефектов. Оба этих факта могут служить свидетельством сильно неоднородного пространственного распределения КТД-530 (существования микрофлуктуаций концентрации КТД с локальной плотностью порядка $10^{17} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$), что приводит к значительному ослаблению взаимодействия КТД с подвижными зарядами вследствие экранирования.

4. Электрически нейтральные формы второй фазы кислорода, образующиеся при 530°C , не оказывают су-

щественного влияния на кинетику накопления основных вторичных радиационных дефектов вакансионного типа.

Авторы благодарят А.Н. Кабалдина за полезное обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] A. Bourett. *Proc. 13th Int. Conf. on Defects in Semicond.*, ed. by L.C. Kimerling, J.M. Parsey, Jr. Warendale (1985); Warendale. Metallurg. Soc. AIME (1985) p. 129.
- [2] P. Wagner, J. Hage. *Appl. Phys. A*, **A49**, 123 (1989).
- [3] В.М. Бабич, Н.П. Баран, Ю.П. Доценко, Л.Т. Зотов, В.Б. Ковальчук. *ФТП*, **26**, 447 (1992).
- [4] K. Schmalz, P. Gaworzewski. *Phys. St. Sol. (a)*, **64**, 151 (1981).
- [5] Л.С. Берман, А.А. Лебедев. *Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках* (М., Наука, 1991).
- [6] Ж. Бургуэн, М. Ланно. *Точечные дефекты в полупроводниках* (М., Мир, 1985).
- [7] В.И. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Ясевич. *ФТП*, **12**, 3 (1978).
- [8] В.Б. Неймаш, Т.Р. Саган, В.М. Цмоць, В.И. Шаховцов, В.Л. Шиндич, В.С. Штым. *Укр. физ. журн.*, **37**, 437 (1992).
- [9] А.Н. Кабалдин, В.Б. Неймаш, В.М. Цмоць, А.В. Багунина, В.В. Воронков, Г.И. Воронкова, В.П. Калинушкин. *Укр. физ. журн.*, **38**, 34 (1993).
- [10] В.Б. Неймаш, Т.Р. Саган, В.М. Цмоць, В.И. Шаховцов, В.Л. Шиндич. *ФТП*, **25**, 1857 (1991).
- [11] А.Н. Кабалдин, В.Б. Неймаш, В.М. Цмоць, В.И. Шаховцов, В.С. Штым. *Укр. физ. журн.*, **40**, 218 (1995).

Редактор Т.А. Полянская

Electrical properties of a heat treated and irradiated silicon

V.B. Neimash, V.M. Siratskii, A.N. Kraichinskii, E.A. Puzenko

Institute of Physics
of Ukrainian Academy of Sciences,
Kiev, Ukraine

Abstract The influence of heat treatment at 530°C and electron irradiation on electrical parameters of Silicon single crystals has been investigated by DLTS and the Hall effect methods. The temperature 530°C was determined as a minimum on the temperature dependence of the oxygen related thermal donor (OTD) generation rate in the range $500\text{--}600^\circ\text{C}$. Thermal defects created at 530°C do not influence the generation of main kinds of the secondary radiation defects under the electron irradiation. Three levels of OTD-530 and their parameters were determined, their modification during heat treatment being showed. An abnormally small capture section of electrons on OTD-530 and lack of interaction between ODT and primary radiation defects were interpreted in terms of the screening of OTD interaction with mobile electrical charges as a result of heterogeneous distribution of OTD. Local concentration of OTD in micro-inhomogeneities was estimated to be $10^{17}\text{--}10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Fax: 38-044-2651589

E-mail: neimash@elvisti.kiev.ua