

Образование квазимолекул Se_2 в кремнии, легированном селеном

© А.А. Таскин, Е.Г. Тишковский

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 16 марта 1998 г. Принята к печати 23 апреля 1998 г.)

Исследована кинетика формирования примесных комплексов, связанных с селеном. Получены зависимости стационарной концентрации комплексов от температуры и от концентрации атомов селена в узлах кристаллической решетки кремния. Установлено, что в процессе взаимопревращений электрически активных комплексов в диапазоне $670\text{--}1000^\circ\text{C}$ в любой точке пространственного распределения примеси остается неизменным полное количество атомов, участвующих в реакциях комплексообразования. Кинетика накопления центра с энергией ионизации 0.2 эВ удовлетворительно описывается схемой квазихимических реакций образования и распада квазимолекулы Se_2 . В приближении идеальных сильно разбавленных растворов для энергии связи квазимолекулы Se_2 получено значение 1.35 эВ .

Введение

Поведение легирующих примесей в кремнии при высоких концентрациях характеризуется наличием так называемого "предела растворимости", под которым чаще всего понимается предельная концентрация примесных атомов в позициях замещения [1,2]. Вблизи этого уровня концентраций наблюдался целый ряд особенностей в перераспределении легирующих примесей [3–7], в частности, образование примесных комплексов — квазимолекул, состоящих из нескольких близко расположенных атомов примеси.

В случае основных легирующих примесей (В, Р, As, Sb) в кремнии малые энергии ионизации затрудняют непосредственное наблюдение уровней, связанных с примесными комплексами. Кроме того, концентрация этих примесей в позициях замещения может быть настолько высока, что в явлениях переноса необходимо учитывать возможные искажения зонной структуры, включая и образование примесной зоны [8], что существенно снижает надежность интерпретации электрических измерений.

В этом отношении селен, растворенный в кремнии, отличается сравнительно низкой предельной концентрацией в позициях замещения (не более $1 \times 10^{17}\text{ см}^{-3}$ [9]). Как следует из полученных к настоящему времени теоретических оценок [10,11] и экспериментальных данных [12], изолированные атомы селена преимущественно занимают узлы в решетке кремния и в этом положении являются двухзарядными донорами с энергиями ионизации 0.3 и 0.59 эВ . Известно также, что легирование кремния селеном сопровождается образованием центров с энергией ионизации 0.2 эВ , а в ряде случаев и с меньшими энергиями ионизации (порядка 0.1 эВ) [13,14]. Природу этих центров нельзя считать окончательно установленной, хотя в литературе неоднократно высказывалась гипотеза о возможности объединения изолированных атомов селена в более сложные комплексы. В частности, образование центра с энергией ионизации 0.2 эВ связывается с образованием квазимолекулы Se_2 , состоящей из двух взаимодействующих атомов селена в соседних узлах решетки [15,16].

Отсутствующие к настоящему времени экспериментальные данные о кинетике накопления связанных с селеном центров и данные о температурных зависимостях их стационарных концентраций позволили бы пролить свет на природу этих комплексов и использовать кремний, легированный селеном, для изучения процессов комплексообразования заряженных примесей при концентрациях, близких к предельным. При этом разница порядка 0.1 эВ в энергиях ионизации центров, связанных с атомами селена в кремнии, позволит надежно определить вклад каждого центра в электрофизические характеристики образцов.

Цель данной работы — определение состава примесных комплексов, связанных селеном, путем исследования кинетики их формирования и определения зависимостей концентрации комплексов от температуры и концентрации изолированных атомов селена в узлах.

Эксперимент

Легирование кремния проводилось с помощью имплантации ионов селена с энергией 125 кэВ в диапазоне доз $100\text{--}400\text{ мкКл/см}^2$ в пластины кремния КДБ-20. Исходные диффузионные профили распределения селена формировались термообработкой при температуре 1200°C в течение 6, 24 или 76 ч в атмосфере азота.

В приготовленных таким образом исходных образцах с помощью термообработок в диапазоне $550\text{--}1000^\circ\text{C}$ проводилось исследование процессов образования комплексов, связанных с атомами селена. Интервал температур и длительности термообработок выбраны таким образом, чтобы предварительно созданное в исходных образцах диффузионное распределение атомов селена существенно не изменялось.

Пространственное распределение электрически активных центров контролировалось путем измерения температурных зависимостей эдс Холла и электропроводности при последовательном стравливанием слоев кремния. Травление проводилось в растворе $\text{HF}:\text{HNO}_3$ (1:20). С обратной стороны образец покрывался химически

стойким лаком, и величина стравленного слоя (как правило, не менее 10–15 мкм) определялись по изменению толщины образца с точностью ± 0.5 мкм.

Определение концентраций электрически активных центров и их микроскопических параметров (энергий ионизации, фактора вырождения и т.д.) проводилось по измерению температурных зависимостей эдс Холла и электропроводности в диапазоне 80–370 К. Напряженность магнитного поля составляла 2500 Гс.

Параметры центров определялись путем решения оптимизационной задачи — поиска минимального расхождения между экспериментальными и расчетными температурными зависимостями не только слоевых концентраций, но и подвижностей свободных носителей заряда с учетом рассеяния на фонах решетки, на заряженных и нейтральных примесях. При расчете температурных зависимостей слоевой концентрации и подвижности учитывалась неоднородность пространственного распределения электрически активных центров в легированном слое [14,17].

Экспериментальные результаты

Типичные температурные зависимости слоевой концентрации электронов проводимости после термообработок в диапазоне температур 680–1200°C представлены на рис. 1. Наилучшее согласие экспериментальных

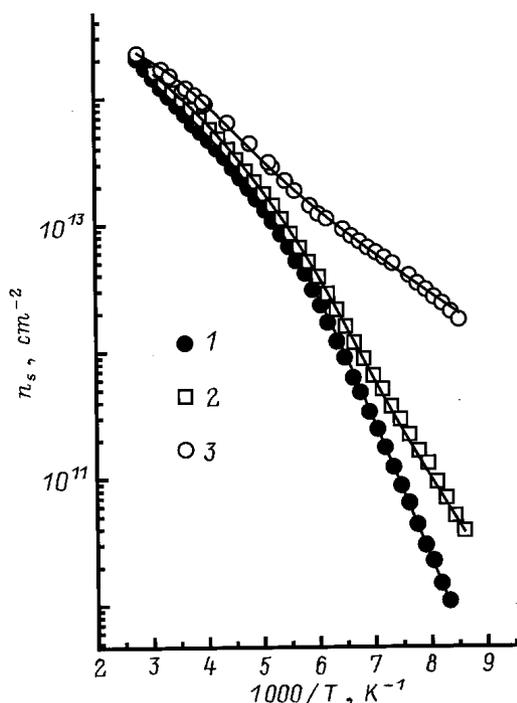


Рис. 1. Температурные зависимости слоевой концентрации электронов после термообработок в диапазоне температур $680 \div 1200^\circ\text{C}$. Доза имплантации 400 мкКл/см^2 . Режимы термообработок: 1 — диффузионная разгонка при 1200°C , 6 с; 2 — диффузионная разгонка 900°C , 4 ч; 3 — диффузионная разгонка 680°C , 4 ч.

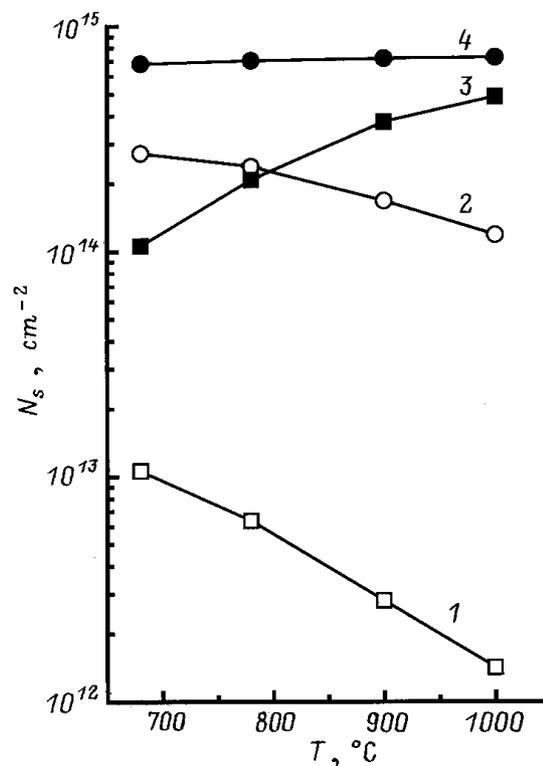


Рис. 2. Изменение стационарных слоевых концентраций наблюдаемых центров в зависимости от температуры термообработок в серии образцов с максимальной дозой имплантации 400 мкКл/см^2 (диффузионная разгонка 1200°C , 6 ч): 1 — центры C_3 , 2 — центры C_2 , 3 — центры C_1 , 4 — $N_{s1} + 2 \times N_{s2} + 3 \times N_{s3}$.

(точки на рис. 1) и расчетных (сплошные линии на рис. 1) зависимостей для всех измеренных образцов достигается для одного и того же набора микропараметров (энергий ионизации и факторов вырождения), характеризующих наблюдаемые электрически активные центры. Расчетные значения энергий ионизации донорных центров C_1 , C_2 и C_3 , соответствующих переходу из нейтрального состояния донора в однократно заряженное, равны соответственно 0.30, 0.20 и 0.13 эВ, что хорошо согласуется с известными экспериментальными данными [13].

Вклад каждого из этих центров (полное количество центров в образце, приведенное к единице площади) в экспериментальные кривые зависит от температуры прогрева, как показано на рис. 2 для одной из серий образцов.

Весь набор аналогичных данных, полученный в диапазоне доз имплантации $100\text{--}400 \text{ мкКл/см}^2$, свидетельствует, что для всех исследованных серий характерно:

– уменьшение полного количества центров C_1 при одновременном увеличении содержания центров C_2 и C_3 по мере продвижения от температуры исходной термообработки 1200°C к более низким температурам последующих прогревов;

– при любой температуре в пределах 10–15% остается неизменной величина

$$Ns_1 + 2 \times Ns_2 + 3 \times Ns_3 = Ns_0 \approx \text{const}, \quad (1)$$

где Ns_1 — полное количество центров C_1 (в атомах на квадратный сантиметр), Ns_2 и Ns_3 — содержание центров C_2 и C_3 соответственно;

– повторный кратковременный отжиг (не более 5 мин) при температуре 1200°С образцов, прошедших низкотемпературные обработки, приводит к восстановлению температурных зависимостей эдс Холла и электропроводности и, следовательно, к восстановлению исходного соотношения между содержанием наблюдаемых донорных центров.

В процессе отмеченных выше взаимопревращений относительный вклад центров C_3 в холловские зависимости зависит от дозы имплантации, использовавшейся для исходного легирования. При фиксированном режиме диффузионной разгонки чем меньше доза, тем меньше вклад. Это обстоятельство дало возможность исследовать кинетику взаимопревращений только двух центров — C_1 и C_2 , используя для этого серию образцов, исходное легирование которых проведено при дозе имплантации не более 200 мкКл/см². Для наблюдаемых в этом случае центров C_1 и C_2 (рис. 3) в любой момент времени примерно выполняется соотношение, аналогичное (1):

$$Ns_1 + 2 \times Ns_2 = Ns_0 \approx \text{const}, \quad (2)$$

причем по мере прогресса распределение центров приходит к состоянию, близкому к стационарному (в данном случае при температуре 670°С за 4 ч).

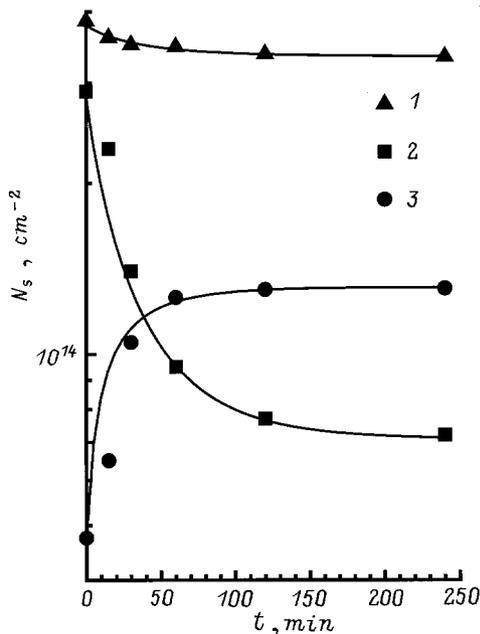


Рис. 3. Кинетика взаимопревращений центров C_1 и C_2 в легированных селеном слоях при температуре 670°С: 1 — $Ns_1 + 2 \times Ns_2$, 2 — центры C_1 , 3 — центры C_2 . Доза имплантации 200 мкКл/см². Режим диффузионной разгонки — 1200°С, 6 ч.

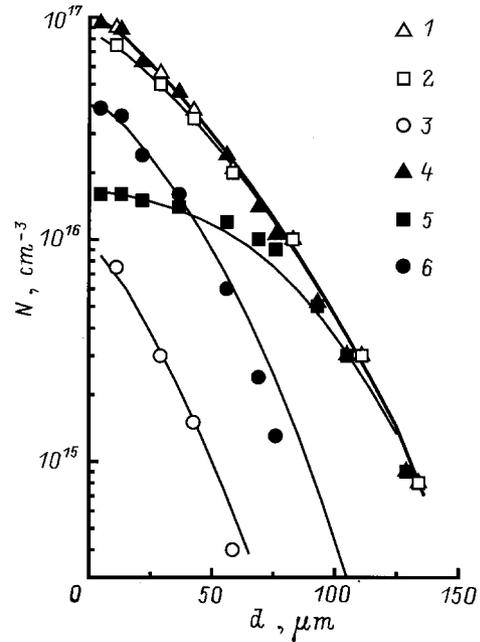


Рис. 4. Профили пространственного распределения центров в исходном образце (1 — исходная суммарная концентрация центров ($N_1 + 2 \times N_2$), 2 — исходная концентрация N_1 центров C_1 , 3 — исходная концентрация N_2 центров C_2) и после отжига $T = 670^\circ\text{C}$ в течение 1 ч (4 — суммарная концентрация центров ($N_1 + 2 \times N_2$), 5 — концентрация N_1 центров C_1 , 6 — концентрация N_2 центров C_2). Доза имплантации 200 мкКл/см². Режим диффузионной разгонки — 1200°С, 6 ч. Сплошными линиями проведены расчетные кривые.

Для определения концентрационных соотношений (в атом/см³) при образовании наблюдаемых комплексов с помощью последовательного травления были получены профили их пространственного распределения в исходных образцах разных серий, а также для ряда стадий низкотемпературных обработок.

На рис. 4 для образцов серии ($D = 200$ мкКл/см², $T = 1200^\circ\text{C}$, $t = 6$ ч) сопоставлены профили исходного распределения центров и профили, полученные после прогресса при температуре 670°С в течение 1 ч.

Хорошо видно, что, несмотря на взаимные изменения концентраций центров C_1 и C_2 в результате отжига, в пределах экспериментальной погрешности соотношение типа (2) выполняется в каждой точке пространственного распределения:

$$N_1(x) + 2 \times N_2(x) = N_0(x), \quad (3)$$

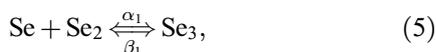
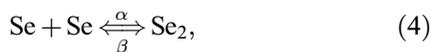
где $N_1(x)$ — концентрация центра C_1 , $N_2(x)$ — концентрация центров C_2 , x — расстояние от поверхности образца.

Важно отметить также, что пространственное распределение величины $N_0(x)$ не изменяется заметным образом на протяжении низкотемпературных термообработок.

Обсуждение результатов

Поскольку соотношения (1) и (2) выполняются в любой момент времени и при всех температурах исследованного диапазона, логично предположить, что сохраняющейся величиной N_{S_0} в этих выражениях является полное количество атомов селена в образце, а величине N_{S_1} соответствует содержание одиночных атомов селена, N_{S_2} — содержание комплексов, состоящих из двух атомов селена, N_{S_3} — из трех.

Тогда процессу перераспределения атомов селена между наблюдаемыми нами состояниями можно сопоставить следующую схему квазихимических реакций образования и распада соответствующих комплексов:



где α и α_1 , β и β_1 — феноменологические константы, учитывающие скорости прямых и обратных реакций и не зависящие от концентрации реагирующих компонентов. Схема (4)–(5) предполагает последовательное присоединение подвижного компонента — атомов селена в узловых положениях. Реакции (4) и (5) записаны в обратимом виде, поскольку, как отмечено выше, кратковременный прогрев при температуре 1200°C возвращает рассматриваемую примесную подсистему в исходное состояние. Кроме того, учет распада обеспечивает для схемы (4)–(5) существование стационарных состояний в соответствии с экспериментальными данными (рис. 3 и 5).

В случае преимущественного образования центров C_2 стационарное состояние обеспечивается одной реакцией (4). Соответствующие кинетические уравнения в приближении комбинаторной кинетики [18] имеют вид

$$\frac{\partial N_1(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N_1(x, t)}{\partial x^2} - 2(\alpha N_1^2(x, t) - \beta N_2(x, t)), \quad (6)$$

$$\frac{\partial N_2(x, t)}{\partial t} = \alpha N_1^2(x, t) - \beta N_2(x, t), \quad (7)$$

$$N_1(x, t = 0) = N_1^0(x), \quad (8)$$

$$N_2(x, t = 0) = N_2^0(x), \quad (9)$$

где $N_1(x, t)$ — концентрация изолированных атомов селена в позициях замещения, $N_2(x, t)$ — концентрация квазимолекул Se₂, состоящих из двух взаимодействующих атомов селена; α — вероятность элементарного акта образования квазимолекулы Se₂ в единицу времени, так называемая константа скорости реакции; β — константа скорости реакции распада квазимолекул Se₂; $N_1^0(x)$ и $N_2^0(x)$ — соответствующие концентрации в исходном профиле примеси. Кроме того, из (3) следует ограничение на концентрации реагирующих компонентов:

$$N_1(x, t) + 2 \cdot N_2(x, t) = N_0(x). \quad (10)$$

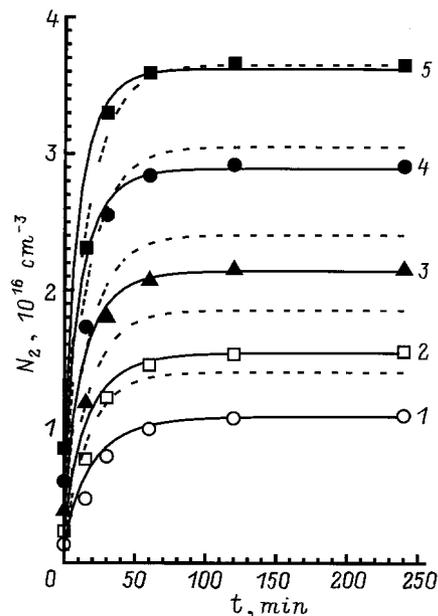


Рис. 5. Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошные линии) зависимости концентрации квазимолекул Se₂ от времени в процессе термообработки при 670°C в различных участках примесного профиля, соответственно при различных концентрациях селена 10^{16} , см⁻³: 1 — 3.5, 2 — 4.7, 3 — 6.2, 4 — 8.0, 5 — 9.7. Пунктиром проведены расчетные кривые для мономолекулярной реакции образования SeY.

Как следует из экспериментальных данных (рис. 4) и оценок с помощью известных значений коэффициента диффузии селена в кремнии [9], температуры термообработки достаточно низки, чтобы расплывание исходного профиля не выходило за рамки экспериментальной погрешности. В этом случае диффузионным членом в правой части выражения (6) можно пренебречь, и решение задачи (6)–(9) может быть получено в аналитическом виде

$$N_1(x, t) = N_0(x, t) - 2N_2(x, t), \quad (11)$$

$$N_2(x, t) = \frac{z_1(x)B(x) - z_2(x)A(x) \exp\{-\omega(x)t\}}{B(x) - A(x) \exp\{-\omega(x)t\}}, \quad (12)$$

где

$$A(x) = z_1(x) - N_2^0(x), \quad B(x) = z_2(x) - N_2^0(x),$$

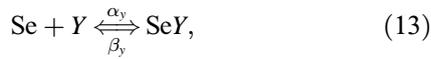
$$z_1(x) = \frac{N_0}{2} + N^* - \frac{\omega(x)}{8\alpha}, \quad z_2(x) = \frac{N_0}{2} + N^* + \frac{\omega(x)}{8\alpha},$$

$$\omega(x) = \beta \left[1 + \frac{N_0(x)}{N^*} \right]^{1/2}, \quad N^* = \frac{\beta}{8\alpha}.$$

Следовательно, для любой фиксированной концентрации атомов селена $N_0(x)$, соответствующей некоторой точке пространственного распределения (рис. 4), вид кинетических кривых $N_1(x, t)$ и $N_2(x, t)$ должен однозначно определяться только двумя параметрами — значениями констант скоростей прямой α и обратной β реакций. Представленным на рис. 5 расчетным кривым

накопления центра C_2 (сплошные линии) при различных концентрациях атомов селена $N_0(x)$ соответствуют одни и те же значения этих параметров: $\alpha = 9 \times 10^{-21} \text{ см}^3/\text{с}$ и $\beta = 3.5 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

Если же предположить, что образование центра C_2 обусловлено реакцией типа



где Y — компонент, не являющийся атомом селена (например, атом легирующей примеси [9], атом кислорода либо углерода), то полученные в этом случае значения констант скоростей образования и распада центра C_2 могут удовлетворительно описать кинетику накопления C_2 (штриховые кривые на рис. 5) только для одной точки пространственного распределения. Например, для верхней кривой на рис. 5 удастся добиться соответствия при следующих значениях $\alpha_y = 4 \times 10^{-22} \text{ см}^3/\text{с}$ и $\beta_y = 5.5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Однако при данных значениях α_y и β_y для других участков профиля, соответственно для других значений N_0 , наблюдается значительное расхождение между экспериментальными и расчетными значениями $N_2(t)$. Следовательно, с помощью реакции (13) описать кинетику накопления центров C_2 в различных участках профиля взаимосогласованным образом не удастся — соответствующие значения α_y и β_y становятся зависящими от координаты.

Отмеченные выше особенности кинетики накопления и распада центров, а именно

– отсутствие макроскопического диффузионного расплывания исходного профиля легирования,

– обратимость и наличие соотношений сохранения вещества при протекании реакций,

позволяют, на наш взгляд, предположить, что стационарное состояние, устанавливающееся с течением времени, в каждой точке пространственного распределения может быть описано как локально равновесное. В этом случае соотношения между концентрациями исследуемых центров соответствует функциональной связи между термодинамически равновесными значениями.

Тогда функциональное соотношение для стационарных концентраций одночных N_1^∞ и двойных N_2^∞ комплексов должно соответствовать закону действующих масс для реакции (4)

$$\frac{N_2^\infty}{(N_1^\infty)^2} = K(T), \quad (14)$$

где $K(T)$ — не зависящая от концентрации реагентов константа равновесия реакции (4). На рис. 6 точками представлены значения констант равновесия реакции (4) в зависимости от обратной температуры, соответствующие соотношению (14) для стационарных концентраций центров C_1 и C_2 , полученных в образцах различных серий.

Явный вид константы равновесия в рассматриваемой модели образования комплексов селена может быть получен на основе анализа термодинамического потенциала Гиббса системы в приближении сильно разбавленных идеальных растворов.

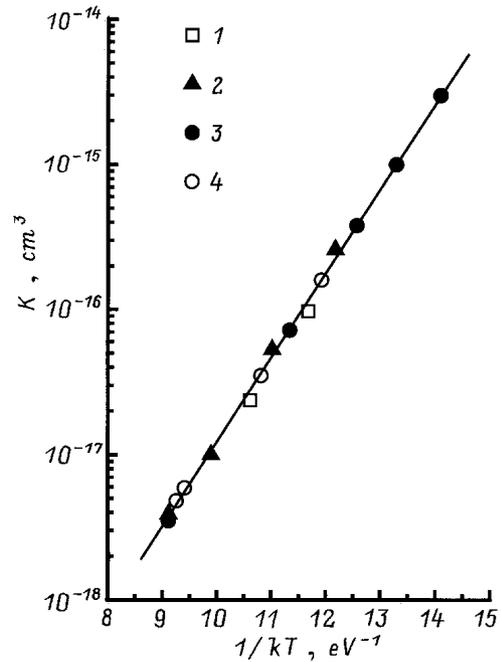


Рис. 6. Зависимость константы равновесия реакции $\text{Se} + \text{Se} \rightleftharpoons \text{Se}_2$ от обратной температуры для образцов различных серий: 1 — доза имплантации $100 \text{ мкКл}/\text{см}^2$, режим диффузионной разгонки — 1200°C , 6 ч; 2 — доза имплантации $400 \text{ мкКл}/\text{см}^2$, режим диффузионной разгонки — 1200°C , 6 ч; 3 — доза имплантации $200 \text{ мкКл}/\text{см}^2$, режим диффузионной разгонки — 1200°C , 24 ч; 4 — доза имплантации $400 \text{ мкКл}/\text{см}^2$, режим диффузионной разгонки — 1200°C , 76 ч.

При постоянных температуре T и давлении P и в пренебрежении изменением объема в реакциях комплексообразования условие минимальности изменения потенциала Гиббса эквивалентно условию минимальности изменения свободной энергии системы:

$$\Delta G_d(N_1, N_2) = \Delta U(N_1, N_2) - T \Delta S(N_1, N_2), \quad (15)$$

где ΔU , ΔS — изменение в единице объема внутренней энергии и энтропии соответственно; N_1, N_2 — концентрация изолированных и двойных атомов селена.

Для изменения внутренней энергии системы имеем

$$\Delta U(N_1, N_2) = W_1 N_1 + W_2 N_2 + \Delta E, \quad (16)$$

где W_1 и W_2 — изменение внутренней энергии системы, связанное с заменой одного атома Si на один атом Se и с заменой двух соседствующих атомов Si на два атома Se соответственно, а ΔE учитывает изменения энергии электронной подсистемы.

Для сильно разбавленного раствора ($N_1, N_2 \ll M_L$) в пренебрежении колебательным вкладом изменение энтропии определяется конфигурационным вкладом ΔS_{conf} атомных перестроек и перестроек в электронной подсистеме.

стеме ΔS_{el} :

$$\Delta S_{conf} = k \ln \left[\frac{N_L!}{(N_L - N_1)!} \frac{(2N_L)!}{(2N_L - N_2)!N_2!} \right] + \Delta S_{el}, \quad (17)$$

где N_L — количество узлов решетки, k — постоянная Больцмана.

Минимизируя потенциал Гиббса по независимым переменным с учетом зарядовых состояний (см., например, [19]) исходных и конечных продуктов реакции (4), получим

$$K(T) = \frac{2}{N_L} e^{\Delta U/kT} \cdot m(T), \quad (18)$$

где ΔU — изменение энергии кристалла при образовании молекулы Se_2 ,

$$m(T) = \frac{g_2^0}{(g_1^0)^2} \frac{n^2(n^2 + nQ_2^+ + Q_2^+Q_2^{++})}{(n^2 + nQ_1^+ + Q_1^+Q_1^{++})^2}, \quad (19)$$

Q_i^+ и Q_i^{++} — известные из статистики многозарядных центров факторы Шокли–Рида, g_i^0 — факторы вырождения, n — концентрация электронов в зоне проводимости.

Экспериментальные значения $K(T)$ в координатах $\text{Log}(K) - 1/kT$ (рис. 6) хорошо укладываются на прямую с наклоном $\Delta U = 1.35$ эВ. В рамках рассматриваемого подхода наклон этой прямой соответствует энергии связи "квазимолекулы" Se_2 . Точка пересечения этой прямой с осью ординат также хорошо согласуется со значением предэкспоненциального множителя в выражении (18).

Таким образом, в рамках квазихимического подхода удастся удовлетворительным образом описать основные закономерности взаимопревращений электрически активных комплексов, связанных с селеном в кремнии.

Следует отметить, что при сравнении расчетных зависимостей кинетики накопления квазимолекул Se_2 с экспериментальными значениями $N_2(t)$ систематически проявляются следующие расхождения:

1. Для всех точек профиля, показанного на рис. 4, на начальном этапе прогрева ($t \leq 15$ мин) концентрация C_2 меньше расчетной (рис. 5).

2. Для участка профиля с концентрацией атомов селена менее $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ концентрация центров C_2 , полученных в результате отжига при температуре 670°C в течение 1 ч, систематически ниже, чем расчетная (пунктир на рис. 4).

3. Величина $Ns_1 + 2 \times Ns_2 = Ns_0$ в процессе отжига при температуре 670°C все же не сохраняется (рис. 3, верхняя кривая), а уменьшается, хотя и незначительно, не более чем на 10%.

Первые два обстоятельства могут быть связаны с тем, что в схеме квазихимических реакций не учитывается изменение пространственного распределения реагентов по мере протекания реакции.

Во-первых, мгновенная хаотизация распределения реагентов, неявно заложенная в квазихимическую схему, как известно (см., например, [20]), приводит к завышению расчетных скоростей комплексообразования.

Во-вторых, при малых концентрациях атомарного селена за время отжига успевают образоваться лишь те квазимолекулы Se_2 , компоненты которых находились на расстояниях, сравнимых с диффузионной длиной.

Что касается наблюдаемого незначительного уменьшения полного количества атомов селена при отжигах, то оно может быть связано с существованием параллельных с реакциями (4)–(5) каналов, например, реакций взаимодействия селена с кислородом или углеродом, продуктом которых являются электрически нейтральные центры. Это обстоятельство легко учесть в рассмотренной выше феноменологической схеме введением дополнительной реакции поглощения атомарного селена типа (13), что, конечно, изменит абсолютные значения полученных скоростей образования α и распада β квазимолекулы Se_2 , но не повлияет на их отношение. В этом смысле полученные значения констант равновесия реакции (4) определены более надежно.

Заключение

В процессе взаимопревращений электрически активных комплексов, образующихся в кремнии, легированном селеном, при всех температурах прогрева в диапазоне $670\text{--}1000^\circ\text{C}$ в любой точке пространственного распределения остается неизменным полное количество атомов примеси, участвующих в реакциях комплексообразования.

Повторный отжиг образцов, прошедших низкотемпературные обработки, при исходной температуре диффузионной разгонки (не более 5 мин при температуре 1200°C), приводит к восстановлению исходного соотношения между содержанием наблюдаемых донорных центров.

Кинетика накопления центра с энергией ионизации 0.2 эВ удовлетворительно описывается схемой квазихимических реакций образования и распада квазимолекулы Se_2 с одинаковыми значениями скоростей прямой α и обратной β реакций на всем протяжении пространственного распределения примеси.

Наблюдаемые стационарные состояния примесной системы хорошо описываются в рамках приближения идеальных сильно разбавленных растворов. Из соотношения стационарных концентраций компонентов квазихимических реакций для энергии связи квазимолекулы Se_2 получено значение 1.35 эВ.

В заключение авторы выражают признательность проф. Л.С. Смирнову за проявленный интерес к работе и ряд ценных замечаний. Авторы также благодарны С.С. Шаймееву за труд по прочтению рукописи и полезное обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ № 96-15-97272.

Список литературы

- [1] F.A. Trumbor. Bell Syst. Techn. J., **39**, 205 (1960).
- [2] V.E. Borisenko, S.G. Yudin. Phys. St. Sol., **101**, 123 (1987).
- [3] А.М. Мясников, В.И. Ободников, В.Г. Серяпин, Е.Г. Тишковский, Б.И. Фомин, Е.И. Черепов. Письма ЖЭТФ, **60**, 96 (1994).
- [4] А.М. Мясников, В.И. Ободников, В.Г. Серяпин, Е.Г. Тишковский, Б.И. Фомин, Е.И. Черепов. ФТП, **31**, 338 (1997).
- [5] А.М. Мясников, В.И. Ободников, В.Г. Серяпин, Е.Г. Тишковский, Б.И. Фомин, Е.И. Черепов. ФТП, **31**, 703 (1997).
- [6] P.A. Stolk, H.S. Luftman. Appl. Phys. Lett., **66**, 568 (1995).
- [7] P.A. Stolk, D.J. Eagleham, H.-J. Gossmann, J.M. Poat. Appl. Phys. Lett., **66**, 1370 (1995).
- [8] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайнер, А.Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эссер. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* (М., Наука, 1987).
- [9] H.R. Vydyanath, J.S. Lorenzo, F.A. Kröger. J. Appl. Phys., **49**, 5928 (1978).
- [10] V.A. Singh, U. Lindefelt, A. Zunger. Phys. Rev. B, **27**, 4909 (1983).
- [11] H. Overhof, M. Scheffler, C.M. Weinert. Phys. Rev. B, **43**, 12494 (1991).
- [12] G. Pensl, G. Roos, C. Holm, P. Wagner. Mater. Sci. Forum, **10–11**, 911 (1986).
- [13] H.G. Grimmeiss, E. Janzen. MRS Symp. Proc., **14**, 33 (1983).
- [14] Н.Н. Герасименко, Б.А. Зайцев, А.А. Таскин, Е.Г. Тишковский. ФТП, **24**, деп. Р-4901/88 (1990).
- [15] E. Janzen, R. Stedman, G. Grossmann, H.G. Grimmeiss. Phys. Rev. B, **29**, 1907 (1983).
- [16] J.C. Swartz, D.H. Lemmon, R.N. Thomas. Sol. St. Commun., **36**, 331 (1980).
- [17] Б.А. Зайцев, А.А. Таскин, Е.Г. Тишковский. Препринт 2 ИФП СО АН СССР (Новосибирск, 1990).
- [18] К.В. Гардинер. *Стохастические методы в естественных науках* (М.: Мир, 1986).
- [19] В.Л. Винецкий, Г.А. Холодарь. *Статическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках* (Киев, Наук. думка, 1969).
- [20] M. Koiwa. Cryst. Lattice Def., **4**, 65 (1973).

Редактор В.В. Чалдышев

Formation of Se₂ quasimolecules in silicon doped with selenium

A.A. Taskin, E.G. Tishkovsky

Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract The kinetics of electrically active selenium complexes formation is investigated. The dependencies of steady state concentration of complexes upon the annealing temperature and concentration of the substitutional isolated selenium atoms are obtained. It has been found that in the range from 670 to 1000°C a total amount of selenium atoms participating in complexes formation remains unchanged. It has been proved for any point of the complex spatial distribution when the interconversion of one complex to another takes place. The kinetics of accumulation of the donor center with an ionization energy 0.2 eV is satisfactorily described by a quasichemical reaction scheme of formation and dissociation of quasimolecules of Se₂. In the framework of a perfect dilute solid solution approximation, the value 1.35 eV for the binding energy of Se₂ is obtained.

E-mail: tish@thermo.isp.nsc.ru