

Энергия миграции вакансий в кристаллах кремния p -типа

© Т.А. Пагава, З.В. Башелейшвили

Грузинский технический университет,
380075 Тбилиси, Грузия

(Получена 25 июня 2002 г. Принята к печати 19 декабря 2002 г.)

Образцы p -Si, легированные бором, облучались электронами с энергией 8 МэВ. Энергии активации отжига K -центров и комплексов $(V + B)$, определенные по кривым изохронного отжига этих дефектов, равняются ~ 0.915 и 1.6 эВ соответственно. Вдоль локально облученных кристаллов измерялось распределение объемной фотоэдс. По проведенным оценкам энергия миграции положительно заряженных вакансий $E_{V^{M_{++}}}^M \approx 0.6$ эВ, а нейтральных — $E_{V_0^M}^M \approx 0.345$ эВ.

Для исследования зарядового состояния метастабильных пар Френкеля в кристаллах кремния n - и p -типа в работах [1–3] использовали метод локального облучения с последующим измерением объемной фотоэдс вдоль образца. Оказалось, что дефектная область кристалла расширяется в зависимости от дозы облучения Φ . Авторы работ [1,3] высказали предположение, что расширение дефектной части образца связано с диффузией первичных радиационных дефектов (РД) из облученной части кристалла в необлученную в условиях высокого уровня ионизации.

Предположительно, увеличение ширины дефектной части образца может наблюдаться не только во время облучения, но и в процессе изохронного отжига (ИО), вследствие диффузии из облученной области кристалла в необлученную первичных РД, продуктов диссоциации вторичных РД, образующих в необлученной части образца дефекты с высокой термостабильностью.

В данной работе исследован механизм расширения дефектной части образца и влияние на процесс ИО РД потенциальных барьеров на границах между дефектной и неповрежденной частями кристалла, которые образуются в процессах облучения и ИО.

В работе исследовались образцы кремния p -типа с концентрацией дырок $p = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, полученных методом Чохральского. Концентрация кислорода $\approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Плотность ростовых дислокаций не превышала 10^3 – 10^4 см^{-2} . Кристаллы с размерами $1 \times 3 \times 20$ мм облучались электронами с энергией 8 МэВ через маску, ширина щели которой равнялась 1 мм. Интенсивность облучения — $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $\Phi = 1.35 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. ИО облученных образцов проводился в интервале температур 20–600°C. Время выдержки при фиксированной температуре — 10 мин. Вторичные РД, которые образуются в процессе ИО за пределами облученной полосы образца, при увеличении температуры отжига могут стать источниками первичных РД и тем самым изменить истинное значение дефектной части образца L . Поэтому при различных температурах отжигались идентичные новые кристаллы, которые не подвергались термообработке при предыдущих температурах. Для того чтобы максимально уменьшить ошибку в измерениях времени ИО t и ширины

дефектной части образца L , кристаллы после каждого цикла ИО закалялись в жидком азоте. После закалки измеряли распределение объемной фотоэдс U_{ph} вдоль образца при 300 К. $U_{ph} \propto \partial\rho/\partial x \propto N_{RD}$, где $\partial\rho/\partial x$ — градиент удельного сопротивления, N_{RD} — концентрация РД с энергетическими уровнями $\Delta E > E_v + 0.3$ эВ. Относительная ошибка измерения величины фотоэдс составляла 20%.

В образцах, облученных по всему объему, после каждого цикла термообработки методом Холла измерялась концентрация дырок p в интервале 77–300 К. Энергетические уровни дефектов ΔE определялись по формуле: $p_0 = N_v F_{1/2}$, где p_0 — концентрация свободных дырок, N_v — эффективная плотность состояния валентной зоны, $F_{1/2}$ — интеграл Ферми–Дирака с индексом 1/2. Когда уровень Ферми $F = \Delta E$, p_0 вычислялась с помощью кривых зависимостей $p = f(10^3/T)$ с учетом степени истощения определенного уровня и кратностью вырождения валентной зоны кремния. В сильно компенсированных образцах ΔE определялась по наклону кривых зависимостей $p = f(10^3/T)$. Концентрации различных РД после каждого цикла ИО вычислялись по кривым зависимостей $p = f(10^3/T)$ и $p = f(T_{ann})$ в интервалах 77–300 К и 20–500°C соответственно. Ошибка измерения этих величин не превышала 10%.

На рис. 1 показано распределение U_{ph} вдоль облученной части образца. Как видно из рис. 1, L возрастает от 1 до 2.9 мм при увеличении Φ до $1.35 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, а отжиг при 220°C приводит к увеличению L до 10 мм (кривые 2, 3 соответственно). При $T_{ann} = 600^\circ\text{C}$ пики на кривой зависимости $U_{ph}(L)$ исчезают (кривая 4).

Анализ температурных зависимостей $\ln p = f(10^3/T)$ показывает, что в процессе облучения в p -Si, помимо других, образуются дефекты с уровнями $E_v + 0.45$, 0.3 и 0.35 эВ (рис. 2, *a*). Как видно из рис. 2, *b*, кривая 1, они отжигаются в температурных интервалах: 180–220, 250–300 и 330–440°C (кривая 1 соответствует изменению p при 260 К). Судя по их термостабильности эти уровни принадлежат комплексам $(V + B)$, дивакансиям (ДВ) и K -центрам [4,5]. Как известно [6–8], в кристаллах кремния с большим содержанием кислорода (10^{17} – 10^{18} см^{-3}) доминирующими дефектами являются K -центры. В самом деле, в исследуемых образцах

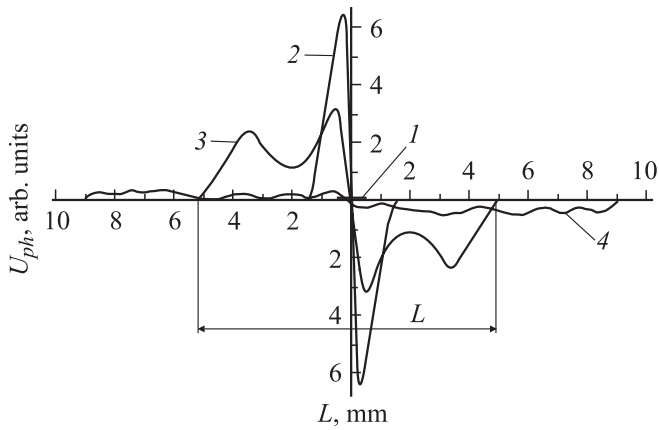


Рис. 1. Распределение объемной фотоэдс U_{ph} вдоль локально облученного образца кремния *p*-типа. 1 — ширина щели в маске; 2 — распределение U_{ph} после облучения электронами с энергией 8 МэВ (доза $\Phi = 1.35 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$); 3, 4 — распределение U_{ph} после отжига при 200 и 600°C соответственно.

концентрация *K*-центров в 2.5 раза больше, чем концентрация ДВ (рис. 2, *с*, кривая 1). Энергию активации отжига E_a определили по кривым ИО этих дефектов [9] (рис. 2, *б*, кривые 2–4). По нашим расчетам, $E_a = 1.6, 1.54$ и 0.9 эВ соответственно.

На рис. 3 приведена зависимость $\ell = L/2$ от температуры ИО. Из рис. 3 видно, что резкое увеличение ℓ происходит в интервалах температур 180–220 и 300–340°C, что совпадает с температурами отжига комплексов (*V + V*) и *K*-центров соответственно [4,5]. Крутизна кривой зависимости $\ell(T_{ann}^{-1})$ при распаде комплексов (*V + V*) в интервале 180–220°C больше, чем в процессе диссоциации *K*-центров, в области 300–340°C. Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан с изменением зарядового состояния вакансий, продуктов диссоциации РД в процессе перехода от примесной проводимости к собственной.

Как видно из рис. 3, этап увеличения ℓ , соответствующий распаду ДВ, в области 250–300°C отсутствует. Видимо, в этом температурном интервале зарядовое состояние компонентов вторичных РД таково, что образование последних вне облученной области кристалла в процессе ИО затруднено.

Для определения высоты потенциальных барьеров на границах между облученной и неповрежденной частями образца использовали формулу: $E_b = kT \ln(p_1/p_2)$, где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, p_1 и p_2 — концентрации дырок в необлученной и в облученной частях кристалла соответственно. При комнатной температуре $E_b = 0.065$ эВ. С повышением температуры ИО одновременно происходит захват электронов из валентной зоны РД донорного типа и диссоциация самих РД, что приводит к увеличению p в облученной полосе кристалла. При $T_{ann} \approx 130^\circ\text{C}$ $p_1 = p_2$ и $E_b = 0$. Следовательно, внутренние электрические поля,

которые образуются на границах между дефектной и ненарушенной частями кристалла в процессах облучения и ИО, могут повлиять на энергию миграции вакансий E_V^M только на начальных стадиях ИО ($T_{ann} \leq 130^\circ\text{C}$).

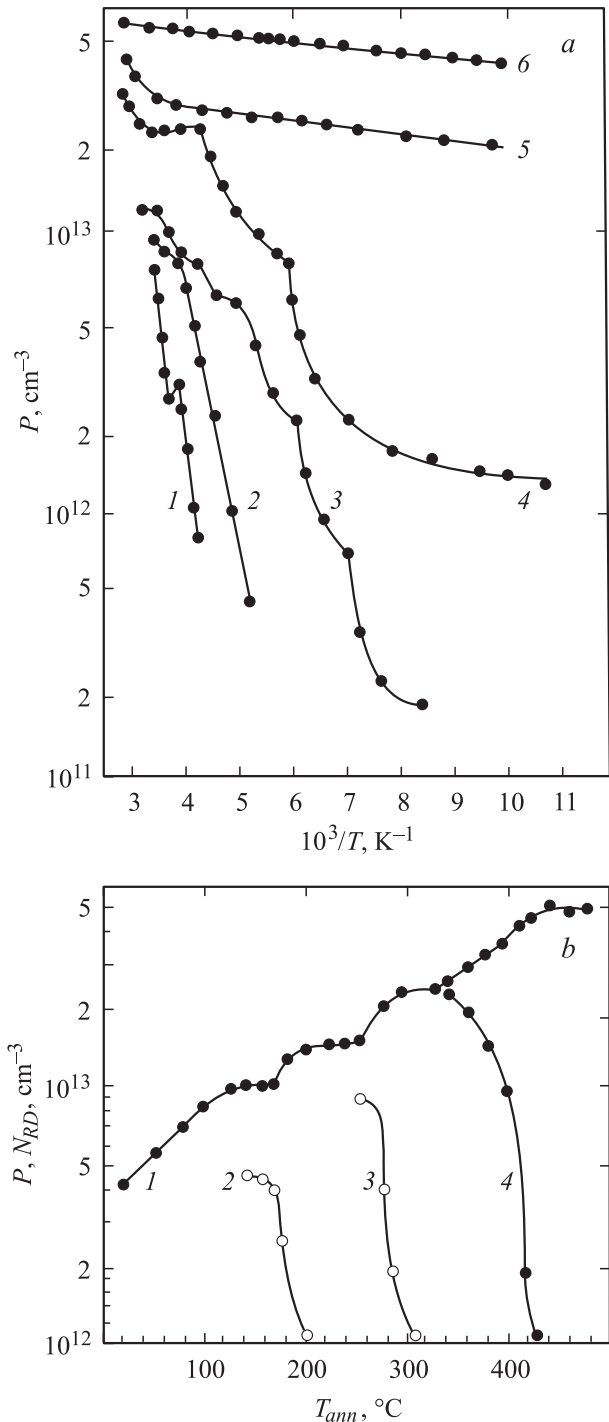


Рис. 2. *a* — зависимость концентрации дырок p от температуры в облученных электронами кристаллах *p*-Si ($\Phi = 1.35 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$). T_{ann} , °C: 1 — до отжига, 2 — 100, 3 — 170, 4 — 270, 5 — 500, 6 — 600; *b* — зависимости концентрации дырок p и некоторых радиационных дефектов (N_{RD}) от температуры ИО. 1 — p , 2 — (*V + V*), 3 — V_2 , 4 — *K*-центры; за изменением p наблюдали при 260 К.

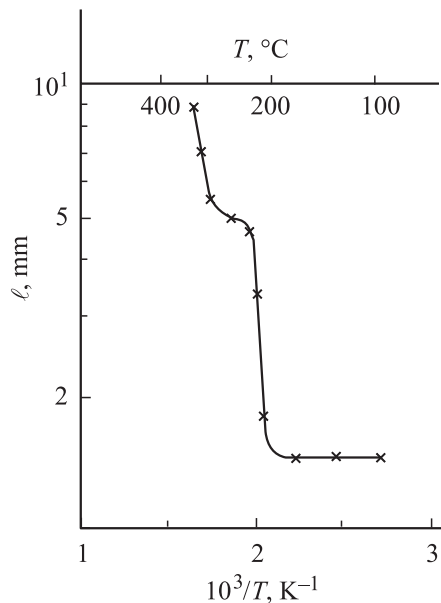


Рис. 3. Зависимость половины ширины дефектной части образца ℓ от температуры ИО в локально облученных кристаллах p -Si.

Известно, что $\ell = \sqrt{Dt}$, где ℓ — расстояние от центра облученной полосы до конца дефектной части кристалла, которая расширяется в процессе ИО (рис. 1), t — время выдержки образца при фиксированной температуре (10 мин), D — коэффициент диффузии. Из этой формулы следует, что $\ell^2/t = D$ и $\ell^2/t = D_0 \exp(-E_S/kT)$, где $D_0 = Za^2\nu$, Z — координационное число, a — постоянная решетки, ν — частота колебаний решетки, E_S — энергия активации самодиффузии. Поскольку $t = \text{const}$, поэтому $\ln \ell = 1/2 \ln D_0 t - E_S/2kT$. Экспериментальная зависимость $\ln \ell = f(10^3/T)$ позволила определить энергию активации самодиффузии вакансий E_S (рис. 3).

Как известно [4], если самодиффузия осуществляется посредством моновакансионного механизма, тогда $E_S = E_V^F + E_V^M$, где E_V^F — энергия образования вакансии, а E_V^M — энергия ее миграции.

В данной работе при определении E_V^M не учтена энергия комплексообразования E_C , так как наличие захвата вакансий влияет только на величину предэкспоненциального множителя в коэффициенте диффузии D_0 , но не сказывается на величине E_S , определяемой из температурной зависимости D [10].

По нашим оценкам, в области 180–220°C $E_S \approx 2.2$ эВ, а при 300–340°C — $E_S \approx 1.26$ эВ.

В интервале 180–220°C источником неравновесных вакансий в объеме кристалла является комплекс $(V + V)$. E_a этого комплекса, т.е. энергия образования вакансий, $E_V^F \approx 1.6$ эВ. Поэтому в данном температурном интервале $E_{V_1}^M = E_{S_1} - E_V^F \approx 0.6$ эВ.

Известно [7], что в p -Si при $T < 300^\circ\text{C}$ доминируют положительные вакансии, а при $T > 300^\circ\text{C}$, в области

собственной проводимости — нейтральные. Стабильными зарядовыми состояниями в p -Si являются V^{++} и V^0 [4], поэтому можно предложить, что при $T < 300^\circ\text{C}$ $E_{V_1}^M = E_{V^{++}}^M \approx 0.6$ эВ.

Как известно [11], E_V^M в зависимости от зарядового состояния меняется в пределах 0.18–0.48 эВ. Следует отметить, что зависимость энергии миграции вакансий $E_V^M(Z)$ от параметра Z (Z характеризует зарядовое состояние вакансий), когда Z меняется в пределах $(-2-0)$, имеет прямолинейный характер (рис. 4, кривая 1). Если предположим, что кривая зависимости $E_V^M(Z)$, когда Z меняется в пределах 0–2, представляет собой также прямую линию, тогда $E_{V^{++}}^M = 0.625$ эВ, что в пределах погрешности совпадает с нашими расчетами (рис. 4, кривая 2).

В области собственной проводимости ($T > 300^\circ\text{C}$) продуктами распада K -центров вместе с другими компонентами, видимо, являются V^0 , энергия миграции которых $E_{V^0}^M = 0.33$ эВ [11]. По нашим расчетам $E_{S_2} \approx 1.26$ эВ. Используя эти данные, можно определить E_a K -центра: $E_a = E_V^F = E_{S_2} - E_{V^0}^M \approx 0.93$ эВ. E_a K -центра, определенная по кривой ИО этого дефекта (рис. 2, b , кривая 4), равняется ≈ 0.9 эВ. Среднее значение $E_a = E_V^F = 0.915$ эВ. Соответственно $E_{V^0}^M \approx 0.345$ эВ, что в пределах погрешности хорошо совпадает с литературными данными.

Полученные результаты показывают, что в локально облученных кристаллах p -Si в процессе ИО в температурных интервалах 180–220 и 300–340°C мигрируют продукты диссоциации комплексов $(V + V)$ и K -центров — V^{++} и V^0 соответственно, которые в необлученной части образца образуют комплексы с высокой термостабильностью.

Если о природе дефектов, которые образуются в необлученной части образца в процессе ИО, судить по их

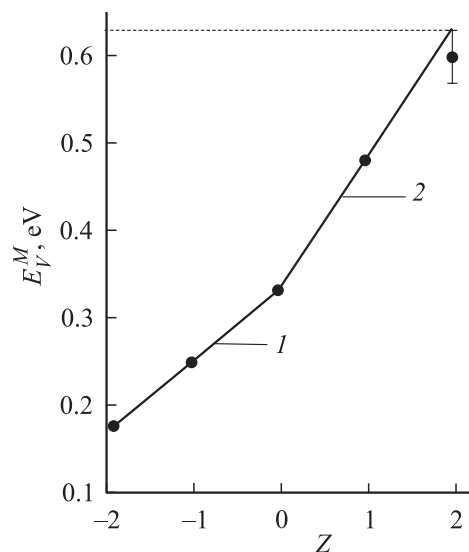


Рис. 4. Зависимость энергий миграций отрицательных (1) и положительных (2) вакансий от параметра Z в кристаллах кремния.

термостабильности, то они, видимо, являются многокомпонентными дефектами типа $V_3 + O_2$ или $V_3 + O_3$, которые отжигаются при 600°C [4,12].

Таким образом, E_a K -центров, полученные двумя различными методами, практически совпадают. Среднее значение $E_a = 0.915$ эВ. E_a комплексов ($V + B$), полученная по кривой ИО этого дефекта, составляет ≈ 1.6 эВ. Соответственно $E_{V^{++}}^M \approx 0.6$ эВ, а $E_{V^0}^M \approx 0.345$ эВ.

Авторы выражают благодарность О.Г. Харашвили за обсуждение результатов и полезные советы.

Список литературы

- [1] Л.С. Милевский, В.С. Гарнык. ФТП, **13** (7), 1369 (1979).
- [2] З.В. Башелейшвили, Т.Л. Бжалава, Т.А. Пагава, В.В. Санадзе. Сообщ. АН ГССР, **116** (2), 297 (1984).
- [3] G. Tsintsadze, T. Pagava, V. Garnic, Z. Basheleishvili. Bull. Georgian Acad. Sci., **160** (3), 444 (1999).
- [4] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках* (М., Радио и связь, 1981).
- [5] И.Д. Конозенко, А.К. Семенюк, В.И. Хиврич. *Радиационные эффекты в кремнии* (Киев, Наук. думка, 1974).
- [6] A.H. Calma, J.C. Corelli. Phys. Rev., **173** (3), 734 (1968).
- [7] Y.H. Lee, J.W. Corbett, K.L. Brower. Phys. St. Sol. A, **41**, 637 (1977).
- [8] П.Ф. Лугаков, В.В. Лукьяница. ФТП, **20** (4), 742 (1986).
- [9] А. Дамаск, Дж. Динс. *Точечные дефекты в металлах* (М., Мир, 1966).
- [10] В.А. Пантелеев, С.Н. Ершов, В.В. Черняховский, С.Н. Нагорных. Письма ЖЭТФ, **23** (12), 688 (1976).
- [11] С.Н. Ершов, В.А. Пантелеев, С.Н. Нагорных, В.В. Черняховский. ФТТ, **19** (1), 322 (1977).
- [12] Ж. Бурген, М. Ланно. *Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты* (М., Мир, 1985).

Редактор Л.В. Беляков

Migration energy of vacancies in *p*-type silicon crystals

T.A. Pagava, Z.V. Basheleishvili

Georgian Technical University,
380075 Tbilisi, Georgia

Abstract Boron doped silicon *p*-type samples were irradiated with 8 MeV electrons. The activation energies of annealing for K -centres and complexes ($V + B$) identified according to the curves of isochrone annealing of these defects are about 0.915 and 1.6 eV respectively. The evaluation carried out on the basis of results obtained by measuring volumetric photo emf along the irradiated section of the samples has shown that the migration energy for positive vacancies $E_{V^{++}}^M \approx 0.6$ eV, while for neutral vacancies it is $E_{V^0}^M \approx 0.345$ eV.