

05.2;06.2

©1993

УСКОРЕННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ТЕРМОДОНОРОВ В КРИСТАЛЛАХ Si(O), НАСЫЩЕННЫХ ВОДОРОДОМ

В.П.Маркевич, Л.И.Мурин, А.Г.Литвинко

Несмотря на длительные и интенсивные исследования двухзарядных термодоноров (ТД), образующихся в кристаллах кислородосодержащего кремния при $T = 300-500^\circ\text{C}$ (см., например, обзор [1] и ссылки там), механизм образования данных комплексов до сих пор окончательно не выяснен. В значительной степени это связано с тем, что эффективность образования ТД зависит не только от содержания кислорода, но и от термической предистории кристаллов [2,3], наличия других примесей (углерод, германий и т.д.) [4], а также от условий отжига. Недавно в [5-7] было показано, что скорость генерации ТД резко возрастает при отжиге кристаллов Si(O) в водородной плазме. Этот эффект объясняется взаимодействием примесных атомов Н и О, приводящих к увеличению эффективного коэффициента диффузии кислорода. В настоящей работе показано, что аналогичный эффект имеет место и в кристаллах Si(O), предварительно насыщенных водородом путем высокотемпературной *in*-диффузии.

Исследовались кристаллы *n*-Si ($N_P = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), полученные методом Чохральского, с исходным содержанием кислорода $8.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и углерода $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Содержание данных примесей контролировалось по интенсивности соответствующих полос ИК-поглощения. Часть исследуемых образцов насыщалась водородом путем их предварительной термообработки (ПТО) в атмосфере H_2 (давление ~ 1 атм) при $T = 1000^\circ\text{C}$ с течением 2 часов.* ПТО проводилась в кварцевой пробирке, соединенной с источником газообразного водорода. Охлаждение после ПТО осуществлялось путем быстрого погружения пробирки с образцами в воду. Аналогичным образом охлаждались и контрольные образцы, предварительная термообработка которых проводилась на воздухе. Термообработки (ТО) при $T_{\text{HT}} = 375$ и

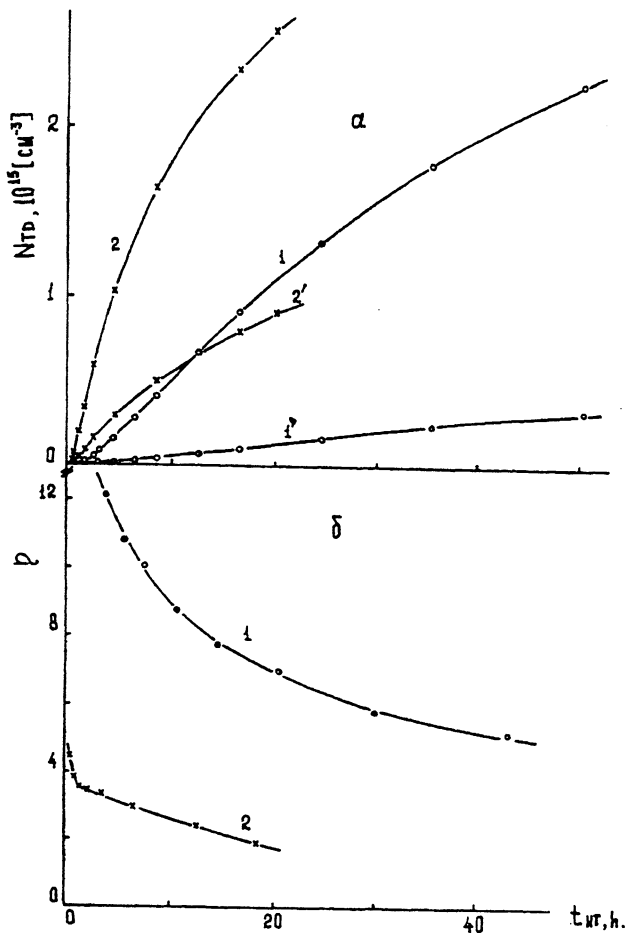
* Согласно [8], такой длительности отжига достаточно для равномерного насыщения образцов толщиной ~ 2 мм атомарным водородом до уровня его растворимости ($\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$) при $T = 1000^\circ\text{C}$.

427°C различной длительности проводились также на воздухе. Перед отжигами и после них все образцы обрабатывались в травителе $\text{HF} + 3\text{HNO}_3$. Концентрация термодоноров определялась из измерений температурных зависимостей концентрации носителей тока (ТЗКН) по методике, описанной ранее в [9].

Измерения ТЗКН в кристаллах, отожженных при $T = 1000^\circ\text{C}$ как на воздухе, так и в атмосфере H_2 , показали, что данные ПТО не приводили к введению в заметной концентрации электрически-активных дефектов с уровнями в верхней половине запрещенной зоны (в результате ПТО произошел лишь отжиг ростовых термодоноров, содержание которых в исходных кристаллах составляло $\sim 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$). Не наблюдалось также заметного измерения концентраций оптически активных атомов О и С. Идентичной была и природа термодоноров, образовавшихся в результате последующих ТО при $T_{\text{HT}} = 375$ и 427°C . В то же время эффективности генерации ТД в кристаллах, прошедших ПТО на воздухе и в атмосфере H_2 , резко отличались, особенно при начальных временах ТО.

На рисунке, а показано изменение суммарной концентрации ТД в исследуемых кристаллах в процессе отжига при $T_{\text{HT}} = 375$ и 427°C . Как видно из приведенных данных, для всех исследованных времен отжига концентрация ТД (N_{TD}) в кристаллах, прошедших ПТО в атмосфере H_2 , значительно превышает N_{TD} в контрольных образцах. На рисунке, б приведены зависимости отношения скоростей генерации ТД в водородосодержащих и контрольных кристаллах $\eta = (dN_{\text{TD}}^{\text{H}}/dt)/(dN_{\text{TD}}^{\text{C}}/dt)$ от времени ТО. Видно, что эти отношения максимальны при начальных временах отжига и монотонно снижаются с увеличением длительности ТО. Обращает на себя внимание и тот факт, что значения величины η при $T_{\text{HT}} = 375^\circ\text{C}$ значительно выше значений η при $T_{\text{HT}} = 427^\circ\text{C}$.

Существенное увеличение скорости генерации ТД в кристаллах $\text{Si}\langle\text{O}\rangle$, насыщенных водородом, естественной связать с взаимодействием примесных атомов О и Н, приводящим к ускоренному формированию ТД. Возможный механизм такого взаимодействия был рассмотрен в [10]. Согласно расчетам, проведенным в [10], атомарный водород не образует устойчивых комплексов с межузельными атомами O_i ("мостиковым" кислородом). Тем не менее, если подвижный атом Н попадает в окрестность O_i , то в результате межпримесного взаимодействия энергия активации миграции последнего существенно уменьшается. И в случае многократного взаимодействия атомов O_i и Н возможно существенное увеличение миграционной способности O_i , при-



а) Зависимости суммарной концентрации термодоноров от времени отжига при $T_{HT} = 375^\circ C$ (1,1') и $T_{HT} = 427^\circ C$ (2,2') в насыщенных водородом (1,2) и контрольных (1',2') кристаллах Si(O). б) Зависимости отношения скоростей генерации ТД в водородосодержащих кристаллах от времени отжига при $T_{HT} = 375^\circ C$ (1) и $427^\circ C$ (2).

чем величина коэффициента ускоренной диффузии кислорода будет прямо пропорциональна концентрации атомарного водорода. Данная модель позволяет в основном объяснить экспериментальные результаты [5-7].

В случае реализации вышеизложенного механизма влияния водорода на образование ТД снижение величины η с ростом длительности ТО (см. рисунок, б) следует связывать с уменьшением квазистационарной концентрации атомарного водорода. Атомарный водород, как известно [11], явля-

ется одной из наиболее быстро диффундирующих примесей в кремнии и обладает достаточно высокой миграционной способностью даже в области комнатных температур. Следовательно, уже при охлаждении образцов от $T = 1000^\circ\text{C}$ после насыщения их водородом, а также в процессе последующей выдержки их при комнатной температуре атомарный водород будет уходить на образование различных комплексов как между собой (H_2^* , H_2 и т.д.), так и с примесями [11,12]. В области температур формирования ТД возможна диссипация этих комплексов и "перекачка" Н в другие более стабильные комплексы, а также уход атомов Н (или подвижных комплексов с их участием) на поверхность (out-диффузия). Соответственно, мгновенная (квазистационарная) концентрация атомарного водорода будет определяться соотношением скоростей ухода атомов Н на стоки и генерации Н в результате диссоциации водородосодержащих комплексов. В конечном счете концентрация Н будет стремиться к значению, соответствующему равновесной растворимости атомарного водорода при данной температуре (как и в случае распада пересыщенных твердых растворов других примесей), а скорость генерации ТД — к своему стационарному значению.

Более высокие значения η при $T_{\text{HT}} = 375^\circ\text{C}$ по сравнению с η при $T_{\text{HT}} = 427^\circ\text{C}$ могут быть обусловлены меньшей энергией активации формирования ТД в водородосодержащих кристаллах, а также более высокой квазистационарной концентрацией Н при $T_{\text{HT}} = 375^\circ\text{C}$. Как показано в [5], аналогичное изменение η с температурной ТО имеет место и при обработке кристаллов $\text{Si}\langle\text{O}\rangle$ в водородной плазме.

В заключение отметим, что дальнейшее изучение кинетических закономерностей формирования ТД в кристаллах $\text{Si}\langle\text{O}\rangle$, насыщенных водородом, может дать важную информацию не только о механизме формирования самих ТД, но и о свойствах и поведении примесных атомов Н в решетке Si.

Список литературы

- [1] *Wagner P., Hage J.* // Appl. Phys. 1989. V. A49. P. 123-138.
- [2] *Маркевич В.П., Мурин Л.И.* // ФТП. 1991. Т. 25. В. 2. С. 262-266.
- [3] *Бабицкий Ю.М., Васильева М.В., Гринштейн П.М., Ильин М.А., Ремизов О.А.* // ФТП. 1991. Т. 25. В. 5. С. 838-840.
- [4] *Мурин Л.И., Маркевич В.П.* // ФТП. 1993. Т. 27. В. 2. С. 193-199.
- [5] *Murray R., Brown A.R., Newman R.C.* // Mater. Sci. and Eng. B. 1989. V. 4. P. 299-302.
- [6] *Stein H.J., Hahn S.K.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. N 1. P. 63-65.
- [7] *Newman R.C., Tucker J.H., Brown A.R., McQuaid S.A.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. N 6. P. 3061-3071.

- [8] *McQuaid S.A., Newman R.C., Lightowers E.C.* // Mater. Sci. Forum 1992. V.83-97. Pt 1. P. 93-98.
- [9] *Макаренко Д.Ф., Маркевич В.П., Мурич Л.И.* // ФТП. Т. 19. В. 11 С. 1935-1939.
- [10] *Estreicher S.K.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 14. P. 9886-9891.
- [11] *Johnson N.M., Doland C., Ponce F., Walker J., Anderson G.* // Phys. B. 1991. V. 170. P. 3-20.
- [12] *Yoneta M., Kamiura Y., Hashimoto F.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. N 3. P. 1295-1308.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН Беларуси
Минск

Поступило в Редакцию
3 августа 1993 г.
