

©1995 г.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА И ОБРАЗОВАНИЕ ТЕРМОДОНОРОВ В КРЕМНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ ИЗОВАЛЕНТНОЙ ПРИМЕСЬЮ ГЕРМАНИЯ

В.М.Бабич, Н.П.Баран, К.И.Зотов, В.Л.Кирица, В.В.Ковальчук

Институт физики полупроводников Академии наук Украины,
252650, Киев, Украина
(Получена 7 июня 1994 г. Принята к печати 20 июня 1994 г.)

При изучении низкотемпературной ($T < 500^\circ\text{C}$) диффузии межузельного кислорода с использованием наведенного давлением дихроизма инфракрасной полосы на 1106 см^{-1} в кристаллах Si, легированных Ge в интервале концентраций $10^{18} - 2 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$, в сопоставлении с кинетикой образования термодоноров показано, что примесь Ge влияет опосредствованно через поля локальных упругих напряжений как на процессы диффузии кислорода (проявляется увеличенная компонента диффузии O_i), так и на процессы генерации и аннигиляции собственных точечных дефектов — вакансий (V) и межузельных атомов (Si_i). В частности, затрудненным процессом генерации Si_i и, наоборот, облегченным процессом их аннигиляции при наличии примеси Ge объяснено замедление кинетики образования термодоноров с ростом концентрации Ge в кристаллах Si.

Введение

Проблема кислорода является одной из наиболее актуальных проблем для кремния, получаемого по методу Чохральского, который является основным материалом для производства полупроводниковых приборов и интегральных схем. Обычно кристаллы Si, выращенные из расплава, содержат высокую концентрацию ($5 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$) растворенного кислорода. Во время термообработки кислород из пересыщенного твердого раствора выпадает во вторую фазу (преципитирует), в результате чего образуются различные микродефекты, часть из которых являются электрически активными. Так, например, в процессе отжига в интервале температур $350 - 550^\circ\text{C}$ образуется набор донорных центров (термодоноров, ТД-I) [1,2], концентрация которых в зависимости от температуры и длительности отжига изменяется и может достигать $\approx 2 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$. При повышении температуры отжига до $600 - 800^\circ\text{C}$ ТД-I теряют донорную активность, но одновременно с этим

образуется набор донорных центров нового типа (ТД-II) [3], которые разрушаются при температурах выше 900°C [4]. Наряду с ТД-II в этом температурном интервале образуются также и термоакцепторы (ТА) [5]. В настоящее время окончательно не установлена роль кислорода в процессах образования донорных и акцепторных центров, хотя имеется обширный экспериментальный материал и предложено множество моделей, особенно для объяснения свойств и природы ТД-I (см., например, обзор [6] и др.). В этом аспекте исследование процесса диффузии примеси кислорода с целью подтверждения тех или иных модельных представлений о ТД и ТА приобретает не только практический, но и научный интерес.

Легирование кристалла Si изовалентными примесями (ИВП) (Ge, Sn и др.), атомы которых, находясь в узлах решетки, являются электрически нейтральными, приводит к появлению в кристалле локальных полей упругих напряжений. В результате изменяются равновесная концентрация собственных точечных дефектов (Si_i и V), механизмы диффузии различных примесей, а следовательно, и процессы образования различных дефектов [7], в том числе электрически активных центров.

Цель данной работы состоит в исследовании особенностей механизма диффузии примеси кислорода в области низких температур ($< 500^\circ\text{C}$), а также процессов образования и свойств ТД в кристаллах Si, легированных примесью Ge.

Методика эксперимента

В работе исследовались бездислокационные кристаллы Si, выращенные по методу Чохральского. Сведения о содержании в них примесей представлены в таблице.

Содержание кислорода в кристаллах определялось методом инфракрасной (ИК) спектроскопии с использованием калибровочного коэффициента $K_O = 2.45 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Концентрация германия рассчитывалась по загрузке в шихту. В кристаллах К-6 и К-20 содержание германия определялось также с помощью рентгеновского микрозонда (JSP=733).

Коэффициент диффузии кислорода определялся на основании обработки экспериментальных кривых кинетики релаксации введенно-

Содержание примесей в кристаллах Si

№ кристалла	Материал	[P], [B], 10^{14} см^{-3}	[O _i] 10^{17} см^{-3}	[Ge], 10^{19} см^{-3}
К-9	n-Si(P)	1.4	9.5	0
К-4		15	8.2	0.5
К-5		24	8.2	1
К-6		16	8.0	20
К-18	p-Si(B)	13	6.5	1
К-19		15	7.0	6
К-20		35	6.5	20

го одноосным давлением дихроизма основной линии ИК поглощения (1106 см^{-1}) междузельного кислорода согласно методике, предложенной впервые в [8] и опробованной в ряде более поздних работ [9,10]. Обычно используемый метод определения коэффициента диффузии кислорода при температурах $T > 600^\circ\text{C}$, основывающийся на подгонке теоретической кривой к экспериментально измеренному концентрационному профилю, созданному отжигом вблизи поверхности образца, для области температур $T < 500^\circ\text{C}$, в которой эффективно образуются ТД-1, неприменим, поскольку диффузионная длина кислорода при таких температурах равна лишь нескольким Å. ИК поглощение измерялось с помощью спектрометра ИКС-25. Для создания неравновесной заселенности кислорода к исследуемому кристаллу прикладывалось одноосное давление ($P = 1.5 \cdot 10^8 \text{ Па}$) при температуре $T = 400^\circ\text{C}$ в течение 30 мин.

Сущность предложенного в [8] метода заключается в следующем. Известно, что атомы кислорода (за исключением кислорода, содержащегося в преципитатах) находятся в решетке Si в междузельном положении, образуя квазимолекулу Si-O-Si с осью, ориентированной вдоль $\langle 111 \rangle$. В условиях термодинамического равновесия в кристалле Si все четыре направления $\langle 111 \rangle$ являются энергетически эквивалентными и вдоль каждого из этих направлений при наличии макроскопически однородного распределения кислорода находится одно и то же число квазимолекул Si-O-Si. При приложении одноосного давления вдоль одного из направлений $\langle 111 \rangle$ и одновременном пространственно однородном нагреве образца при $T \gtrsim 300^\circ\text{C}$, когда миграция атомов становится заметной, в кристалле снимается ориентационное вырождение и заселенность вдоль направления сжатия $\langle 111 \rangle$ квазимолекулами Si-O-Si оказывается выделенной. При охлаждении кристалла под давлением такое неравновесное распределение атомарного кислорода по направлениям сохраняется, причем для сохранения значительного эффекта важен выбор оптимальной скорости охлаждения образца [9]. Определяя коэффициенты поглощения поляризованного ИК излучения на частоте 1106 см^{-1} вдоль (α_{\parallel}) и перпендикулярно (α_{\perp}) оси деформации, наблюдали дихроизм линии поглощения, обусловленный различной заселенностью неэквивалентных направлений. В результате дальнейшего отжига при исследуемой температуре (без приложения давления) происходит восстановление равновесной заселенности направлений $\langle 111 \rangle$. Следовательно, определив коэффициенты поглощения α_{\parallel} и α_{\perp} для различных моментов времени, можно рассчитать среднее время релаксации τ дихроизма линии ИК поглощения междузельного кислорода, на основании которого вычислить коэффициент диффузии кислорода D_{O_2} : $D_{O_2} = a_0^2/8$, где a_0 — постоянная решетки (для Si $a_0 = 5.42 \text{ Å}$).

Обобщая результаты по изучению диффузии кислорода, полученные с помощью этих двух методов [9,11-13], можно считать установленным, что в широком интервале температур $350\text{--}1400^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии кислорода в Si определяется выражением

$$D_{O_2} [\text{см}^2/\text{с}] = 0.11 \exp \{(-2.51 \pm 0.02)/kT[\text{эВ}]\}. \quad (1)$$

Из такого сравнения следует правомочность применения метода дихроизма для определения коэффициента диффузии кислорода в кристаллах.

В работе ряда авторов было показано, что легирование кристаллов Si германием приводит к менее эффективному дефектообразованию при термообработке в результате распада пересыщенного твердого раствора кислорода и, соответственно, к замедлению образования электрически активных центров (ТД и ТА) [14-17].

В то же время в таких кристаллах наблюдается увеличенный коэффициент диффузии атомарного кислорода в области температур 300-500°C [9,10]. Налицо кажущееся противоречие — существование увеличенной диффузии кислорода и замедленного образования термодоноров при $T < 500^\circ\text{C}$.

На кристаллах *n*- и *p*-Si, указанных в таблице, изучено влияние Ge на кинетику образования ТД-I и ТД-II, а также на диффузию атомарного кислорода при $T < 500^\circ\text{C}$.

В частности, в нашей работе [15] для кристаллов *p*-Si(B) (К-18-К-20) проведено сопоставление кинетики накопления ТД-I и *P*-центров, которые ответственны за рост интенсивности *P*-линии ($h\nu = 0.767$ эВ) в спектре фотолюминесценции при отжиге до 300 ч при 450°C. Обнаружено, что примесь Ge тормозит процессы образования ТД-I и *P*-центров.

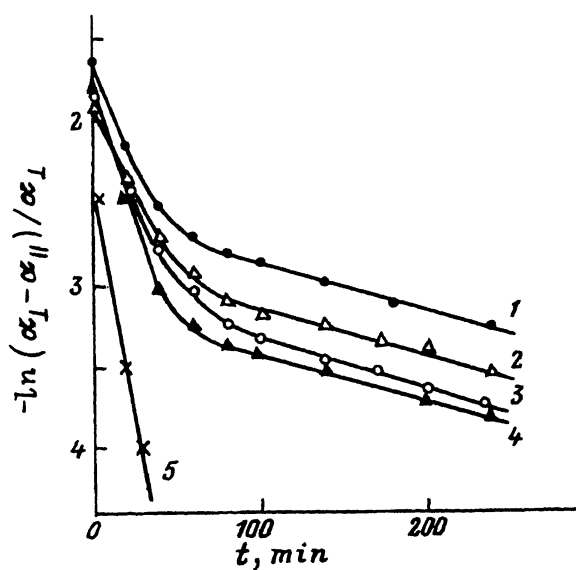
Из анализа [14] особенностей образования ТД-II в кристаллах *n*- и *p*-Si, легированных Ge, следует, что примесь Ge замедляет также и процессы образования ТД-II.

Таким образом, примесь Ge одинаково влияет на образование как ТД-I, так и ТД-II: с увеличением концентрации Ge в образцах Si все более сильно замедляются процессы образования обоих типов ТД в отличие от влияния на эти процессы примеси углерода, который также замедляет образование ТД-I, но способствует (при определенных его концентрациях) образованию ТД-II.

В литературе высказаны различные предположения о роли Ge в этих процессах. В частности, в [18] полагают, что замедление образования ТД в Si, легированном Ge, связано с уменьшением коэффициента диффузии кислорода в таких кристаллах по сравнению с кремнием, не легированным германием. В то же время в [9,10] при изучении релаксации наведенного давлением дихроизма ИК полосы 1106 см^{-1} отмечалась увеличенная диффузия кислорода в кристаллах Si (Ge). По мнению авторов работы [19], присутствие Ge в кристаллах Si приводит к возрастанию характеристических времен образования как центров зарождения ТД, так и самих ТД при температуре отжига $T \approx 430^\circ\text{C}$, что обусловлено уменьшением радиусов захвата подвижных частиц этими комплексами в полях упругих напряжений, создаваемых атомами Ge.

Поэтому необходимо было в первую очередь установить, какая роль в этих процессах отводится кислороду и его диффузии в кристаллах Si (Ge).

Анализ кинетики релаксации дихроизма полосы ИК поглощения межузельного кислорода при 400°C (рисунок) показал, что для кристаллов К-4 и К-5, легированных Ge, наблюдаются две стадии уменьшения степени дихроизма (рисунок, кривые 2, 4). Вначале наблюдается повышенная диффузия ($D_{O_2} \approx 2 \cdot 10^{-19}\text{ см}^2/\text{с}$), а затем нормальная, соответствующая выражению (1) ($D_{O_2} \approx 2 \cdot 10^{-20}\text{ см}^2/\text{с}$). В кристалле К-6 с



Кинетика релаксации вызванного давлением дихроизма ИК полосы 1106 см^{-1} в образцах с различным содержанием примеси Ge в результате отжига при 400°C .

Образцы (см. таблицу): 1 — К-9 (исходный, после выращивания), 2 — К-5, 3 — К-9 (после отжига при 900°C в течение 2 ч), 4 — К-4, 5 — К-6.

содержанием германия $[\text{Ge}] \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ релаксация дихроизма происходит лишь за счет повышенной компоненты диффузии (рисунок, кривая 5). Аналогичные зависимости наблюдаются и в материале *p*-типа проводимости.

В работах [9,20] показано, что не только присутствие в образцах Ge способствует проявлению увеличенной диффузии кислорода в кремнии. Эффекта такого же порядка можно достичь предварительным отжигом образца кремния (не содержащего примесь Ge) в течение 2 ч при 900°C , приводящего, как известно, к эффективной преципитации кислорода (см. также кривую 3 на рисунке, полученную для образца К-9). Еще более заметный эффект увеличения D_0 наблюдался в том случае, когда во время предварительного высокотемпературного отжига проводилась диффузия меди в образец до насыщения [9]. Из этих результатов следовал вывод о непрямом влиянии легирующих примесей Ge, Cu и др., как и преципитатов кислорода и примесей, на диффузию кислорода в кристаллах Si.

На основании полученных результатов по дихроизму нами сделан вывод о том, что в кристаллах Si, легированных Ge либо содержащих кислородные преципитаты (либо преципитаты Cu, как в [9]), наблюдается увеличенная локальная диффузия межузельного кислорода, обусловленная наличием в таких кристаллах локальных полей упругих напряжений вблизи атомов Ge либо преципитатов кислорода и иных примесей.

Наличие увеличенной диффузии кислорода в исходном Si (не содержащем примеси Ge), выращенном по методу Чохральского и не подвергавшемуся многочасовому высокотемпературному отжигу (рисунок, кривая 1), можно объяснить влиянием полей упругих напряжений, возникающих возле «ростовых» преципитатов. Согласно [21], уже в результате отжига слитка в процессе его роста около 20% атомов кислорода от его общей концентрации находится в виде различных комплексов — Si_xO_y -преципитатов. И лишь высокотемпературный отжиг при $T > 1300^\circ \text{C}$ с последующим быстрым охлаждением приводит

к разрушению преципитатов, диспергированному распределению межзудельного кислорода и исчезновению увеличенной компоненты диффузии [20].

Наблюдение в образце К-6 лишь повышенной компоненты диффузии определяется, по нашему мнению, перекрытием локальных полей упругих напряжений при таких концентрациях Ge. Весь кислород при этом находится под влиянием некоторого усредненного поля. На возможность появления такого поля в кристаллах Si, легированных Ge до уровня $\approx 10^{20}$ см⁻³, указывалось в [22]. Последнее предположение основывалось на особенностях поведения коэффициентов отражения монокроматических γ -квантов в зависимости от содержания Ge в образцах Si.

Следует подчеркнуть, что метод дихроизма определяет поведение примеси кислорода лишь вблизи своего равновесного положения в кристалле и поэтому полученные результаты не всегда можно однозначно переносить на процесс диффузии кислорода в макромасштабе, хотя в ряде случаев получены идентичные результаты для D_{O_2} в рамках этого и других методов и они описываются зависимостью (1). Однако эти опыты показывают, что наличие Ge в кристаллах Si по крайней мере не приводит к уменьшению коэффициента диффузии межзудельного кислорода в полях упругих напряжений, создаваемых этими примесями, а, наоборот, способствует появлению увеличенной компоненты диффузии в микромасштабе. Поэтому мы полагаем, что причина подавления примесью Ge процессов образования ТД, как и процессов преципитации кислорода вообще в кристаллах Si, выращенных по методу Чохральского, иная.

Покажем это на примере образования ТД-I в таких кристаллах. Мы полагаем, как и в [23], что ядро ТД-I можно представить в виде небольшого кислородного комплекса (2-3 атома), к которому во время отжига в интервале температур 400-550°C присоединяются избыточные атомы межзудельного кремния Si_i, а не атомы межзудельного кислорода O_i, как предполагалось в ряде работ ранее. Упругая деформация кристаллической решетки, возникающая в результате легирования примесями с ковалентным радиусом, большим, чем ковалентный радиус атомов матрицы, способствует проявлению двух эффектов, приводящих к уменьшению концентрации Si_i в кристалле и соответственно в затормаживанию процессов образования ТД. Первый — это замедление процесса распада пересыщенного твердого раствора кислорода с образованием выделений с большим, чем у матрицы, удельным объемом [24], являющихся основным источником генерации собственных межзудельных атомов Si_i. Согласно [25], комплексообразование двух атомов O_i должно приводить к образованию одного межзудельного атома Si_i. Второй — поля локальных упругих напряжений вдали от атомов ИВП приводят к генерации «свободных» вакансий [22], которые способствуют аннигиляции образовавшихся при преципитации межзудельных атомов Si_i.

Таким образом, ИВП Ge в кристаллах Si через поля локальных упругих напряжений влияет как на диффузию атомов межзудельного кислорода, так и на процессы генерации и аннигиляции собственных точечных дефектов (вакансий и межзудельных атомов) и их равновесную концентрацию, что в свою очередь определяет замедление распада пересыщенного твердого раствора кислорода и связанное с этим процессом торможение образования электрически активных ТД и других микродефектов кислородной природы.

- [1] W. Kaiser, H.L. Frisch, H. Reiss. Phys. Rev., **112**, 1546 (1958).
- [2] B. Pajot, H. Compain, J. Lerouelle, V. Clerjaud. Physica B+C, **117-118**, 110 (1983).
- [3] A. Kanamori, M. Kanamori. Appl. Phys., **50**, 8095 (1979).
- [4] В.М. Бабич, Ю.П. Доценко, К.И. Зотов, В.В. Ковальчук, М.Я. Скороход. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **24**, 193 (1988).
- [5] В.М. Бабич, Н.П. Баран, Ю.П. Доценко, К.И. Зотов, В.В. Ковальчук. УФЖ, **33**, 593 (1988).
- [6] P. Deak, L.C. Snyder, J.W. Corbett. Phys. Rev. B, **45**, 11612 (1992).
- [7] Е.В. Соловьева, М.Г. Мильвидский. ФТП, **17**, 2022 (1983).
- [8] J.W. Corbett, R.C. McDonald, J.D. Watkins. Phys. Chem. Sol., **25**, 873 (1964).
- [9] A.K. Tipping, R.C. Newman, D.C. Newton, J.H. Tucker. In: *Defects in Semiconductors*, ed. by H.J. Bardeleben [Mater. Sci. Forum, **10-12**, 887 (1986)].
- [10] В.М. Бабич, К.И. Зотов, В.В. Ковальчук. Тез. докл. 12 Всес. конф. по физике полупроводников (Киев, 1990) ч. 1, 268.
- [11] G.D. Watkins, J.W. Corbett, R.S. McDonald. J. Appl. Phys., **53**, 7097 (1982).
- [12] J.L. Benton, L.C. Kimerling, M. Stavola. Physica B+C, **16**, 271 (1983).
- [13] F. Livingston, S. Messoloras, R.C. Newman, B.C. Pike, R.J. Stewart, M.J. Binns, W.P. Brown, J.G. Wilkes. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **17**, 6253 (1984).
- [14] В.М. Бабич, Н.П. Баран, Н.И. Блецкан, К.И. Зотов. УФЖ, **34**, 730 (1989).
- [15] V.M. Babich, M.Ya. Walakh, V.V. Kovalchuk, G.Yu. Rudko, N.I. Shakhrychuk. Phys. St. Sol.(a), **117**, K185 (1990).
- [16] Ю.М. Бабицкий, Н.И. Горбачева, П.М. Гринштейн, М.А. Ильин, В.П. Кузнецов, М.Г. Мильвидский, Б.М. Туровский. ФТП, **22**, 303 (1988).
- [17] Д.И. Бринкевич, Н.И. Горбачева, И.И. Колковский, В.В. Петров, В.В. Шуша. Неорг. матер., **28**, 480 (1992).
- [18] Д.Н. Корляков. Неорг. матер., **27**, 1333 (1991).
- [19] Д.И. Бринкевич, В.П. Маркевич, Л.И. Мурия, В.В. Петров. ФТП, **26**, 682 (1992).
- [20] J.L. Benton, L.C. Kimerling, M. Stavola. Physica B, **116**, 271 (1983).
- [21] L. Jastrebski, P. Zanzucchi, D. Thebault, J. Lagowski. J. Electrochem. Soc., **129**, 1638 (1982).
- [22] М.Г. Мильвидский, Н.С. Рытова, Е.В. Соловьева. *Проблемы кристаллографии* (М., 1987).
- [23] D. Mathiot. Appl. Phys. Lett., **51**, 904 (1987).
- [24] Ю.М. Бабицкий, Н.И. Горбачева, П.М. Гринштейн, П.М. Ильин, М.Г. Мильвидский, Б.М. Туровский. ФТП, **18**, 1309 (1984).
- [25] R.C. Newman, A.S. Oates, F.M. Livingstin. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **16**, L1667 (1983).

Редактор Л.В. Шаронова

Low-temperature diffusion of oxygen and formation of thermodonors in silicon doped with an isovalent impurity of germanium

V.M. Babich, N.P. Baran, K.I. Zotov, V.L. Kiritsa, V.B. Kovalchuk

Institute of Semiconductor Physics, Ukrainian Academy of Sciences, 252650, Kiev, the Ukraine