

О ЦЕНТРАХ ЗАРОЖДЕНИЯ ТЕРМОДОНОРОВ В КРЕМНИИ

Маркевич В. П., Мурин Л. И.

Исследованы особенности образования термодоноров (ТД) при $T=315-450$ °С в кристаллах $\text{Si}\langle\text{O}\rangle$, прошедших кратковременные предварительные термообработки (ПТО) при $T=500-800$ °С. Показано, что начальные стадии накопления ТД в кристаллах, прошедших ПТО, контролируются процессом генерации центров зарождения ТД. Получены зависимости стационарной концентрации центров зарождения и характеристического времени их образования от температуры отжига и содержания кислорода в кристаллах. Установлено, что в состав центров зарождения входит не менее 3 атомов кислорода.

Ранее в [1, 2] нами было обнаружено, что кратковременные предварительные термообработки (ПТО) кристаллов $\text{Si}\langle\text{O}\rangle$ при $T=500-800$ °С могут приводить к существенному уменьшению начальной скорости генерации термодоноров (ТД) при последующем отжиге этих кристаллов в интервале температур 400—450 °С. Было показано, что данный эффект связан с отжигом центров зарождения (зародышей) ТД, присутствовавших в исходных кристаллах. Природа этих центров не была установлена. Поскольку этот вопрос является одним из ключевых в понимании как механизма образования, так и природы термодоноров в целом, в настоящей работе проведено более детальное исследование начальной кинетики образования ТД в кристаллах $\text{Si}\langle\text{O}\rangle$ с различной термической предысторией, что позволило получить ряд новых данных о природе и свойствах центров зарождения (ЦЗ) термодоноров.

Исследовались монокристаллы $n\text{-Si}$ ($N_p=6\cdot 10^{13}-2\cdot 10^{14}$ см⁻³), полученные методом Чохральского. Содержание кислорода ($N_o=6\cdot 10^{17}-1.1\cdot 10^{18}$ см⁻³) и углерода [$N_c=(1\div 3)\cdot 10^{16}$ см⁻³] определялось оптическим методом [3]. Термообработки (ТО) при $T=315-450$ °С различной длительности и предварительные ТО при $T=500-800$ °С в течение 30 и 60 мин проводились на воздухе, после ТО образцы охлаждались со скоростью ~ 100 К/с. Концентрация ТД определялась из температурных (77—400 К) зависимостей концентрации носителей заряда [4].

На рис. 1, а показаны зависимости суммарной концентрации термодоноров от времени ТО при 350, 400 и 450 °С в исходных и прошедших 30-минутную ПТО при 650 °С кристаллах кремния. На рис. 1, б показаны зависимости скорости введения ТД от времени ТО в этих же материалах (скорость введения ТД определялась путем обычного численного дифференцирования). Из представленных данных видно, что в кристаллах, прошедших ПТО, эффективность образования термодоноров при начальных временах ТО существенно снизилась, особенно при $T_{\text{ТО}}=350$ и 400 °С. С возрастанием длительности отжига разница в скоростях образования ТД уменьшается. Это происходит в результате как уменьшения скорости образования ТД в исходных кристаллах, так и ее увеличения в кристаллах, прошедших ПТО. Наконец, при определенном времени отжига скорости введения ТД в обоих типах кристаллов практически совпадают.

Такой же характер изменения скорости введения ТД наблюдался и для кристаллов, прошедших ПТО при температурах в интервале 500—800 °С. Однако абсолютные значения начальных скоростей образования ТД при этом зависели от температуры ПТО (рис. 2): с ростом температуры ПТО начальная скорость образования ТД уменьшалась и была минимальной при $T \geq 650$ °С.

Ранее было показано [1, 2, 5], что на начальных стадиях формирования ТД, т. е. когда суммарная концентрация ТД не превышает 10 % от ее максимальной величины, при $T_{\text{ТО}} \leq 450^\circ\text{C}$ вероятности диссоциации термодоноров или их трансформации в электрически не активные комплексы незначительны и в кристаллах с $N_0 \geq 9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ суммарная скорость генерации ТД определяется выражением

$$\frac{dN_{\text{ТД}}}{dt} = k_{\text{ЦЗ}} N_{\text{ПЧ}} N_{\text{ЦЗ}}, \quad (1)$$

где $k_{\text{ЦЗ}}$ — константа скорости трансформации электрически не активных зародышей в термодоноры, $N_{\text{ПЧ}}$ — концентрация подвижных частиц, включающих в свой состав кислород, $N_{\text{ЦЗ}}$ — концентрация центров зарождения ТД.

Установлено также [1, 2, 6], что кратковременные ПТО при $T \leq 800^\circ\text{C}$ не приводят к изменению концентрации подвижных частиц, формирующих тер-

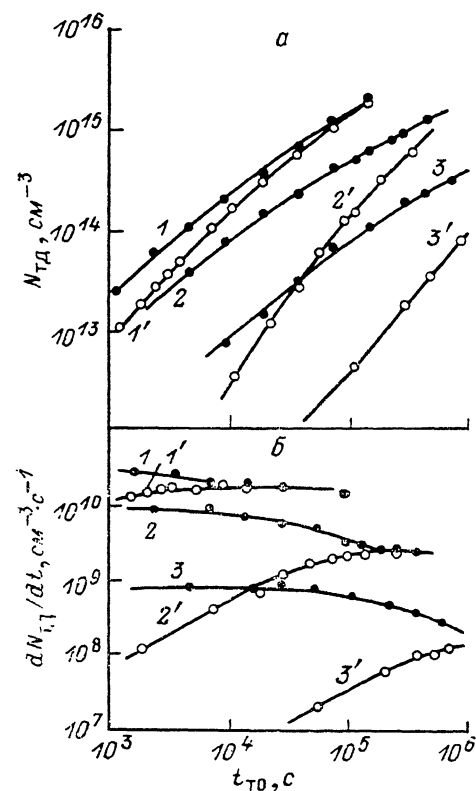


Рис. 1. Зависимости суммарной концентрации термодоноров (а) и скорости их введения (б) от времени термообработки при 450°C (1, 1'), 400°C (2, 2'), 350°C (3, 3') в исходных (1—3) и предварительно отожженных при 650°C в течение 30 мин (1'—3') кристаллах $n\text{-Si}$ КЭФ-20 ($N_{\text{P}} \approx 2 \cdot 10^{14}$, $N_0 \approx 9 \cdot 10^{17}$, $N_{\text{C}} \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-1}$).

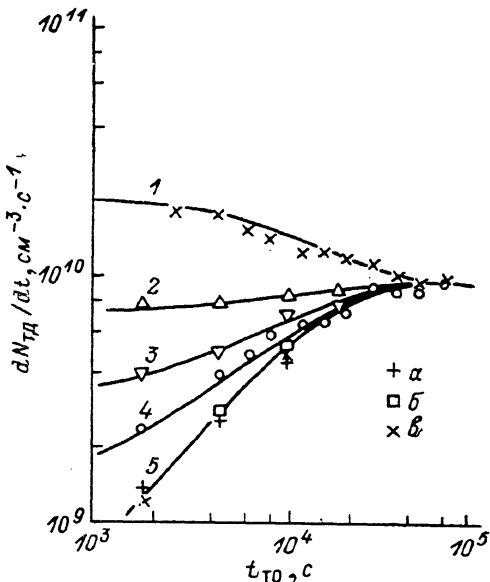


Рис. 2. Зависимости скорости образования термодоноров от времени термообработки при 427°C в кристаллах КЭФ-20: исходном (1) и предварительно отожженных в течение 30 мин при разных температурах.

Тотж. $^\circ\text{C}$: 2 — 527, 3 — 560, 4 — 600, 5 — 680 (а), 723 (б), 780 (в).

модоноры. Следовательно, наблюдаемые изменения скоростей генерации ТД (рис. 1 и 2) связаны с изменением концентрации центров зарождения ТД. Концентрация зародышей изменяется как в результате ПТО, так и в процессе отжига при $T = 315\text{—}450^\circ\text{C}$. Исходные материалы характеризуются, как правило, максимальной концентрацией зародышей. В процессе последующей ТО $N_{\text{ЦЗ}}$ уменьшается до некоторого стационарного значения. ПТО исходных кристаллов приводит к существенному уменьшению $N_{\text{ЦЗ}}$, т. е. к отжигу центров зарождения, однако при последующей ТО величина $N_{\text{ЦЗ}}$ достигает того же стационарного значения, что и в исходном кристалле.

В общем случае зависимость $N_{\text{ЦЗ}}$ от времени ТО может быть описана выражением

$$N_{\text{ЦЗ}} = N_{\text{ЦЗ}}^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{ЦЗ}}}\right) + N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{ЦЗ}}}\right)\right], \quad (2)$$

где $N_{\text{ЦЗ}}^0$ — концентрация зародышей при $t=0$, $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}}$ — стационарная концентрация зародышей при данной температуре ТО, $\tau_{\text{ЦЗ}}$ — константа времени достижения $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}}$.

Сплошные линии на рис. 1, б и 2 рассчитаны на основе выражений (1) и (2). Температурная зависимость подгоночного параметра $\tau_{\text{ЦЗ}}$ показана на рис. 3

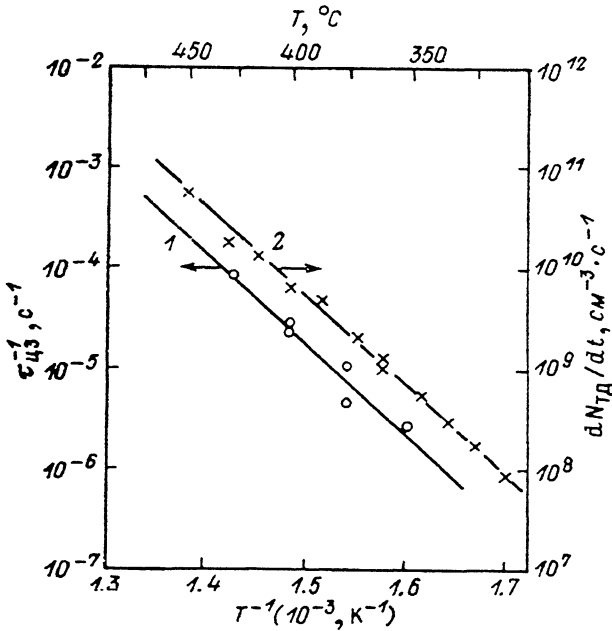


Рис. 3. Температурные зависимости константы времени достижения стационарной концентрации центров зарождения ТД (1) и начальной скорости генерации термодоноров (2) в кристаллах КЭФ-20.

(кривая 1). В исследованном интервале температур эта зависимость описывается законом $\tau_{\text{ЦЗ}} \sim \exp(-E_a/kT)$ с энергией активации $E_a = (1.8 \pm 0.2)$ эВ. Кроме того, исследования, проведенные на кристаллах с другим содержанием кислорода, показали линейную зависимость величины $\tau_{\text{ЦЗ}}$ от концентрации кислорода, что позволило записать следующее выражение для $\tau_{\text{ЦЗ}}$:

$$\tau_{\text{ЦЗ}} = 8.5 \cdot 10^{-10} (\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}) N_0 \exp(-1.8 \text{ эВ}/kT). \quad (3)$$

Из уравнения (2) следует, что при начальных временах термообработки, когда $t_{\text{ТО}} \ll \tau_{\text{ЦЗ}}$, для кристаллов с $N_{\text{ЦЗ}}^0 \geq N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}}$ концентрацию зародышей можно считать постоянной, т. е. $N_{\text{ЦЗ}} = N_{\text{ЦЗ}}^0$, соответственно начальная скорость генерации термодоноров определяется соотношением

$$dN_{\text{ТД}}/dt (t \ll \tau_{\text{ЦЗ}}) = k_{\text{ЦЗ}} N_{\text{ПЧ}} N_{\text{ЦЗ}}^0. \quad (4)$$

Это позволяет определить температурную зависимость величины $k_{\text{ЦЗ}} N_{\text{ПЧ}}$ из измерений температурной зависимости начальной скорости генерации ТД на кристаллах с одинаковой исходной концентрацией зародышей. Для этого можно использовать один и тот же образец или образцы, вырезанные из одной части пластины (слитка). Результаты таких исследований показаны на рис. 3 (кривая 2). В широком интервале температур начальная скорость генерации ТД подчиняется закону Аррениуса с энергией активации (1.75 ± 0.1) эВ. Отметим, что такой же энергией активации (~ 1.8 эВ) характеризуется и весь процесс формирования термодоноров [5-7]. Образование ТД различного состава происходит путем последовательного захвата подвижных частиц. Концентрация этих частиц прямо пропорциональна концентрации кислорода в кристаллах Si [6, 8].

Совпадение энергий активации для $\tau_{\text{ЦЗ}}^{-1}$ и $k_{\text{ЦЗ}}N_{\text{ПЧ}}$, а также линейная зависимость величины $\tau_{\text{ЦЗ}}^{-1}$ от N_0 свидетельствуют о том, что время достижения стационарной концентрации зародышей определяется их скоростью трансформации в термодоноры путем захвата подвижных частиц, т. е. $\tau_{\text{ЦЗ}}^{-1} = k_{\text{ЦЗ}}N_{\text{ПЧ}}$ (при $T \leq 450^\circ\text{C}$ и $N_0 \geq 9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Это заключение является очень важным, так как позволяет на основе уравнения (1) определять концентрацию электрически неактивных зародышей из прямых измерений $dN_{\text{ТД}}/dt$ и известной величины $\tau_{\text{ЦЗ}}^{-1}$ [см. выражение (3)].

На рис. 4 показана температурная ($350\text{--}650^\circ\text{C}$) зависимость стационарной концентрации центров зарождения для кристаллов с $N_0 = 9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В области температур $T \leq 450^\circ\text{C}$ значения $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}}$ рассчитывались на основе выражений (1) и (3) из экспериментально измеренных значений стационарной скорости генерации ТД (при $t_{\text{ТО}} = 5\text{--}10 \tau_{\text{ЦЗ}}$). В области более высоких температур $T > 450^\circ\text{C}$ выражения (1) и (3) не выполняются, поскольку с повышением температуры все более заметную роль начинают играть процессы диссоциации ТД и ЦЗ. В этом случае для определения $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}}$ нами использовались зависимости скорости введения ТД в кристаллах, прошедших ПТО при различных темпера-

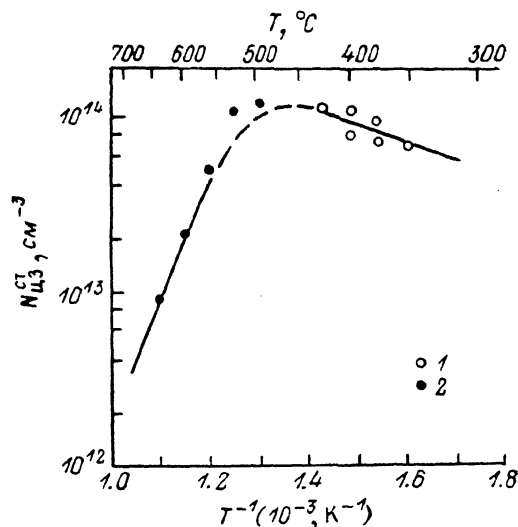


Рис. 4. Температурная зависимость стационарной концентрации центров зарождения термодоноров в кристаллах КЭФ-20.

турах, от времени отжига при 427°C (рис. 2). Анализ этих зависимостей на основе уравнения (2) позволил определить значения $N_{\text{ЦЗ}}^0$, т. е. концентрацию зародышей, присутствовавших в кристаллах после предварительных отжигов. Поскольку значения $N_{\text{ЦЗ}}^0$ не зависели от времени ПТО (30 или 60 мин), принималось, что полученные значения $N_{\text{ЦЗ}}^0$ соответствуют стационарной концентрации центров зарождения при каждой температуре ПТО.

Из представленных на рис. 4 данных видно, что зависимость $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}}$ от температуры ТО носит немонотонный характер: с повышением температуры вначале наблюдается некоторое увеличение $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}}$ (энергия активации $\sim 0.15 \text{ эВ}$), а затем при $T > 500^\circ\text{C}$ происходит резкое снижение $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}}$ (энергия активации $\sim 1.4 \text{ эВ}$). Такое поведение $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}}$ свидетельствует о том, что в этих двух температурных областях величина $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}}$ определяется различными процессами. В соответствии с результатами, изложенными выше, при $T \leq 450^\circ\text{C}$ в стационарных условиях скорость генерации центров зарождения $G_{\text{ЦЗ}}$ должна быть равна скорости их трансформации в термодоноры, т. е. $G_{\text{ЦЗ}} = k_{\text{ЦЗ}}N_{\text{ПЧ}}N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}}$ и соответственно $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}} = G_{\text{ЦЗ}}/k_{\text{ЦЗ}}N_{\text{ПЧ}}$. Из температурной зависимости $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}}$ следует, что энергия активации образования ЦЗ превышает на 0.15 эВ энергию активации их трансформации в ТД (равную 1.75 эВ) и составляет $\sim 1.9 \text{ эВ}$. Очевидно, что резкое уменьшение $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}}$ при $T_{\text{ТО}} > 500^\circ\text{C}$ связано с проявлением другого механизма исчезновения ЦЗ, характеризующегося более высокой энергией активации. Таким механизмом может быть либо диссоциация (распад) центров зарождения, либо их необратимый переход в другое состояние, сопровождающийся, например, эмиссией собственных межузельных атомов кремния. Энергия активации диссоциации ЦЗ (либо их перестройки) должна превышать энергию активации их образования на 1.4 эВ , т. е. должна составлять $\sim 3.3 \text{ эВ}$.

С целью получения дополнительной информации о природе центров зарождения ТД нами исследовалась зависимость их стационарной концентрации при

375 и 427 °С от содержания кислорода в кристаллах $[N_O = (6 \div 11) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}]$. Было найдено, что $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ТД}}$ пропорциональна концентрации кислорода во второй степени. Как уже отмечалось, для данных температур ТО $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ТД}} = G_{\text{ЦЗ}}/k_{\text{ЦЗ}}N_{\text{ЦЗ}}$. Поскольку концентрация подвижных частиц $N_{\text{ЦЗ}}$ линейно зависит от концентрации кислорода [6, 8], а $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ТД}} \sim N_O^2$, скорость генерации центров зарождения ТД имеет кубическую зависимость от концентрации кислорода. Этот результат свидетельствует о том, что в формировании этих центров принимает участие по крайней мере 3 атома кислорода. Соответственно в состав первых электрически активных комплексов (α -центров [9]), образующихся путем присоединения подвижной частицы к ЦЗ, должно входить не менее 4 атомов кислорода. Это заключение хорошо согласуется с данными двойного электронно-ядерного резонанса [10], согласно которым ядро термодонорных комплексов включает в свой состав 4 атома кислорода.

В заключение отметим, что полученные в настоящей работе данные не позволяют сделать окончательного вывода о механизме формирования центров зарождения ТД, однако они способствуют лучшему пониманию основных закономерностей образования термодонорных комплексов в кристаллах кремния, характеризующихся различной термической предысторией и разным содержанием кислорода.

Список литературы

- [1] Маркевич В. П., Мурин Л. И., Литвинко А. Г. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 7. С. 1267—1270.
- [2] Markevich V. P., Murin L. I. // Phys. St. Sol. (a). 1989. V. 111. N 2. P. K149—K154.
- [3] Ильин М. А., Коварский В. Я., Орлов А. Ф. // Зав. лаб. 1984. Т. 50. № 1. С. 24—32.
- [4] Макаренко Л. Ф., Маркевич В. П., Мурин Л. И. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 11. С. 1935—1939.
- [5] Markevich V. P., Makarenko L. F., Murin L. I. // Phys. St. Sol. (a). 1986. V. 97. N 2. P. K173—K176.
- [6] Markevich V. P., Makarenko L. F., Murin L. I. // Proc. ICDS-15. Mater. Sci. Forum. Budapest. 1989. V. 38-41. Pt 2. P. 589—593.
- [7] Clayborn M., Newman R. C. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 26. P. 2197—2199.
- [8] Мурин Л. И., Маркевич В. П. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 7. С. 1324—1328.
- [9] Murin L. I., Makarenko L. F., Markevich V. P. // Def. Cryst. Proc. VIII Int. School Def. Cryst. / Ed. by E. Mizera, Szczyrk, 1988. P. 262—277.
- [10] Michel J., Niklas J. R., Spaeth J.-M. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 3. P. 1732—1747.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН БССР
Минск

Получена 31.07.1990
Принята к печати 9.10.1990