

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ ТЕРМОДОНОРОВ В КРЕМНИИ

Маркевич В. П., Мурич Л. И.

Детально исследована кинетика накопления термодоноров (ТД) при $T=375$ °С в кристаллах $n\text{-Si}\langle\text{O}\rangle$, облученных γ -квантами ^{60}Co . Установлено, что предварительное облучение может приводить к существенному уменьшению начальной скорости генерации ТД. Данный эффект обусловлен радиационно-стимулированной «пассивацией» центров зарождения ТД.

В ряде работ [1-3], посвященных выяснению природы и механизма образования термодоноров (ТД) в кислородосодержащем кремнии, высказывались предположения об участии собственных дефектов решетки (вакансий V [1] и межузельных атомов I [2, 3]) в процессах формирования этих комплексов при $T=300\text{--}500$ °С. Это стимулировало проведение исследований влияния предварительного облучения и облучения в процессе термообработки (ТО) на образование ТД [4-9]. Авторы [4-7] не обнаружили существенного влияния предварительно введенных радиационных дефектов (РД) на процессы формирования ТД. В то же время в некоторых экспериментах по «горячему» облучению [8, 9] наблюдалось заметное снижение эффективности генерации ТД. Кроме того, в работе [10] было обнаружено влияние термодоноров на характер отжига РД в кристаллах $n\text{-Si}\langle\text{O}\rangle$, прошедших перед облучением ТО при 450 °С. Следует отметить также обнаруженное авторами [11] существенное увеличение начальной скорости генерации ТД в предварительно облученных кристаллах $n\text{-Ge}\langle\text{O}\rangle$. В целом результаты [8-11] свидетельствуют о возможности взаимодействия РД и ТД в Si и Ge при повышенных температурах. Выяснение механизма такого взаимодействия может дать ценную информацию как о природе, так и механизме образования самих термодоноров. В связи с этим в настоящей работе были проведены детальные исследования начальной кинетики формирования ТД в предварительно облученных кристаллах кремния.

Исследовались кристаллы $n\text{-Si}$ ($N_p=2\cdot 10^{14}$ см⁻³), полученного методом Чохральского. Концентрации кислорода и углерода определялись по интенсивности соответствующих полос ИК поглощения с использованием градуированных коэффициентов 3.3 и $1.1\cdot 10^{17}$ см⁻² для О и С соответственно [12]. Для исследований подбирались образцы, вырезанные из верхней части слитка и характеризующиеся одинаковым содержанием кислорода [$N_o=(9.6\text{--}9.8)\times 10^{17}$ см⁻³] и углерода ($N_c=2\cdot 10^{16}$ см⁻³). Часть образцов облучалась γ -квантами ^{60}Co при $T=80$ °С ($\Phi=2.5\cdot 10^{17}$ кв/см²). Изохронный (100-400 °С) и изотермический (375 °С) отжига проводились на воздухе. Концентрации РД и ТД определялись из измерений температурных (77-400 К) зависимостей концентрации носителей тока (ТЗКН). Поскольку термодоноры, образующиеся на начальных этапах ТО (ТД-1, ТД-2 и ТД-3), являются бистабильными и обуславливают высокую фоточувствительность материала, для определения их концентрации измерялись как темновые ТЗКН, так и ТЗКН в условиях слабой внешней подсветки [13].

Основными дефектами, образующимися при облучении $n\text{-Si}$ γ -квантами ^{60}Co , являются A -, E -центры и углеродосодержащие комплексы $C_I\text{--}C_S$ и $C_I\text{--}O_I$ [14]. Относительная эффективность образования A - и E -центров опреде-

ляется соотношением концентраций кислорода и фосфора, а комплексов C_I-C_S и C_I-O_I — соотношением концентраций кислорода и углерода. При этом, как правило, соблюдается баланс дефектов вакансионного и межузельного типа. Наличие термодоноров в кристаллах Si не оказывает заметного влияния на процессы радиационного дефектообразования при $T_{061} \sim 300$ К [4, 15].

Проведенные исследования показали, что вышеуказанные закономерности радиационного дефектообразования выполнялись и в нашем случае. Исследуемые исходные кристаллы содержали в небольших концентрациях ($\sim 2.5 \times 10^{13}$ см $^{-3}$) так называемые ростовые термодоноры, т. е. термодоноры, образующиеся в процессе охлаждения выращиваемых слитков. Их содержание определялось по концентрации второго донорного уровня $E(+/++)=E_c - 0.15$ эВ. Облучение γ -квантами ^{60}Co приводило к преимущественному введению

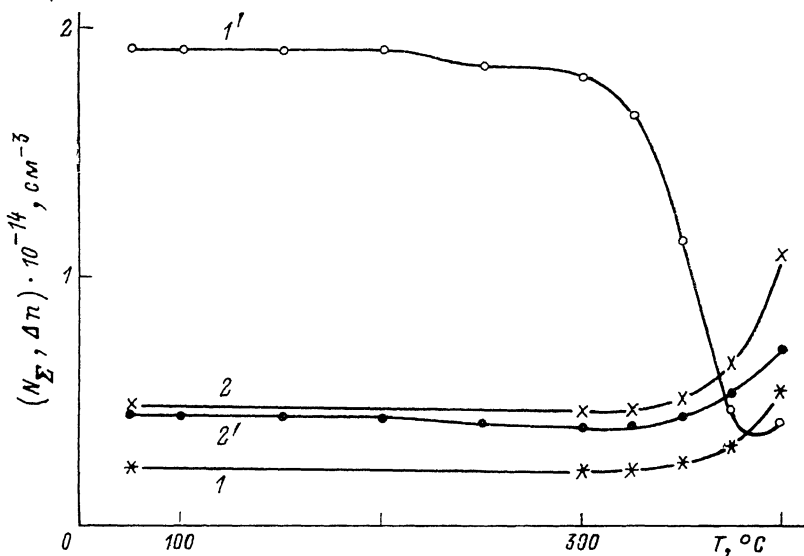


Рис. 1. Зависимости суммарной концентрации $D_{0.15-0.20}$ (1, 1') и Δn (2, 2') от температуры отжига в исходном (1, 2) и облученном γ -квантами ^{60}Co (1', 2') кристаллах Si.

$$t_{061} = 30 \text{ мин}, \Phi_{061} = 2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}.$$

дефектов с уровнем $\sim E_c - 0.17$ эВ (А-центров и комплексов C_I-C_S) и незначительному уменьшению концентрации свободных электронов в области положений уровня Ферми $E_c - E_F \geq E_c - 0.30$ эВ за счет введения глубоких компенсирующих центров (ГКЦ). Поскольку по данным электрических измерений контролировать раздельно концентрации РД с уровнем $E_c - 0.17$ эВ и ТД достаточно сложно вследствие близкого расположения их уровней, в дальнейшем при анализе результатов по отжигу речь в основном будет идти об изменениях суммарной концентрации (N_S) дефектов с уровнями, лежащими в интервале $E_c - (0.15-0.20)$ эВ ($D_{0.15-0.20}$), а также об изменениях концентрации свободных электронов (Δn) при $E_F = E_c - 0.35$ эВ. При данном положении E_F в равновесных условиях в основном заканчивается ионизация бистабильных ТД [13] и по изменениям Δn при отжиге можно контролировать изменения суммарной концентрации ТД и ГКЦ.

На рис. 1 показано изменение суммарной концентрации $D_{0.15-0.20}$ и Δn в процессе 30-минутного изохронного отжига для облученного и исходного образцов. В облученном кристалле можно выделить две стадии отжига $D_{0.15-0.20}$: 200—250 и 325—375 °С. Некоторое уменьшение N_S на первой стадии связано с отжигом комплексов C_I-C_S и, вероятно, с трансформацией небольшой части А-центров в ГКЦ [16], на что указывает «отрицательный» отжиг Δn . Основной отжиг А-центров происходит при $T > 325$ °С. В этой же области температур становится заметной и генерация термодоноров, что видно из изменений N_S и Δn в исходном кремнии. Сравнение концентраций ТД в исходном и облучен-

ном кремнии после отжига при 400 °C показывает, что в облученном кристалле термодоноров ввелось заметно меньше. Для дальнейшего изучения данного эффекта нами был проведен изотермический отжиг исходных и облученных образцов при $T=375$ °C. Данная температура отжига была выбрана исходя из следующих соображений: а) возможности контролировать поведение А-центров при отжиге (характеристическое время их отжига $\tau_a=17$ мин при 375 °C), б) возможности исследовать кинетику формирования ТД, не прибегая к очень длительным временам ТО.

На рис. 2 показаны зависимости величин N_{Σ} и Δn от времени ТО при 375 °C. Из представленных данных видно, что А-центры в облученном Si практически полностью отжигаются в течение 1 ч. При больших временах ТО изменение N_{Σ} и Δn происходит только за счет генерации двухзарядных термодоноров. Об этом свидетельствует тот факт, что при $t_{ТО} > 1$ ч изменения Δn соответствуют удвоенным изменениям N_{Σ} как в исходном, так и облученном Si. На рис. 3, а приведены зависимости скорости генерации термодоноров $dN_{ТД}/dt$ (полученные путем обычного численного дифференцирования) от времени ТО для этих же кристаллов. Видно, что в результате предварительного облучения скорость генерации ТД при начальных временах ТО существенно снизилась, с ростом длительности ТО различие в значениях $dN_{ТД}/dt$ для облученного и исходного кристаллов уменьшается.

Ранее нами было показано [17], что на начальных стадиях формирования ТД, т. е. когда суммарная концентрация ТД не превышает 10 % от ее максимальной величины, при $T_{ТО} \leq 450$ °C вероятности диссоциации термодонорных комплексов или их трансформации в электрически неактивные комплексы незначительны, и в кристаллах Si с $N_O \sim 1 \cdot 10^{18}$ см⁻³ суммарная скорость генерации ТД определяется скоростью трансформации электрически неактивных зародышей в ТД:

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

где $N_{ЦЗ}$ — концентрация центров зарождения (ЦЗ) термодоноров; $N_{ПЧ}$ — концентрация подвижных частиц (ПЧ), взаимодействующих с ЦЗ; $k_{ПЧ}$ — константа скорости реакции.

В соответствии с выражением (1) понижение начальной скорости генерации ТД в предварительно облученных кристаллах может быть связано с уменьшением концентрации ПЧ и (или) ЦЗ. Подвижные частицы, как и центры зарождения ТД, непосредственно в электрических измерениях не наблюдаются. Однако, поскольку формирование всего семейства ТД происходит последовательно путем присоединения подвижных частиц одной и той же природы (вероятнее всего одиночных атомов кислорода [9, 17]), информацию о поведении ПЧ можно получить из зависимости суммарной скорости генерации ТД последующих типов от концентрации ТД предыдущего типа [17]:

$$\sum_{m \geq n+1} \frac{dN_m}{dt} = k_n N_{ПЧ} N_{ТД-n}, \quad (2)$$

где $N_{ТД-n}$ — концентрация ТД n -го типа, k_n — константа скорости трансформации ТД- n в ТД- $n+1$. Выражение (2) действительно при тех же условиях, что и выражение (1).

Бистабильность ТД первых типов и существенное различие в их основных параметрах позволяют отдельно определять концентрации этих центров из электрических измерений [13]. Наиболее точно в исследуемых кристаллах определялась концентрация ТД-2 (β -центров [13, 17]). На рис. 3, б показаны зависимости концентрации ТД-2 от времени ТО при 375 °C для исходного и облученного кристаллов. Вычитая концентрацию данных центров из суммарной концентрации ТД (рис. 2, а, кривые 1, 2), легко получить суммарную концентрацию последующих типов ТД¹ для различных времен ТО и на основе

¹ Концентрация ТД-1 (α -центров [17]) в исследуемых кристаллах не превышала 3×10^{12} см⁻³ и их вкладом можно было пренебречь.

уравнения (2) определить значения $k_2 N_{\text{ПЧ}}$. Зависимости данной величины от времени ТО показаны на рис. 3, в. Видно, что эти зависимости для исходного и облученного кристаллов идентичны, т. е. предварительное облучение не

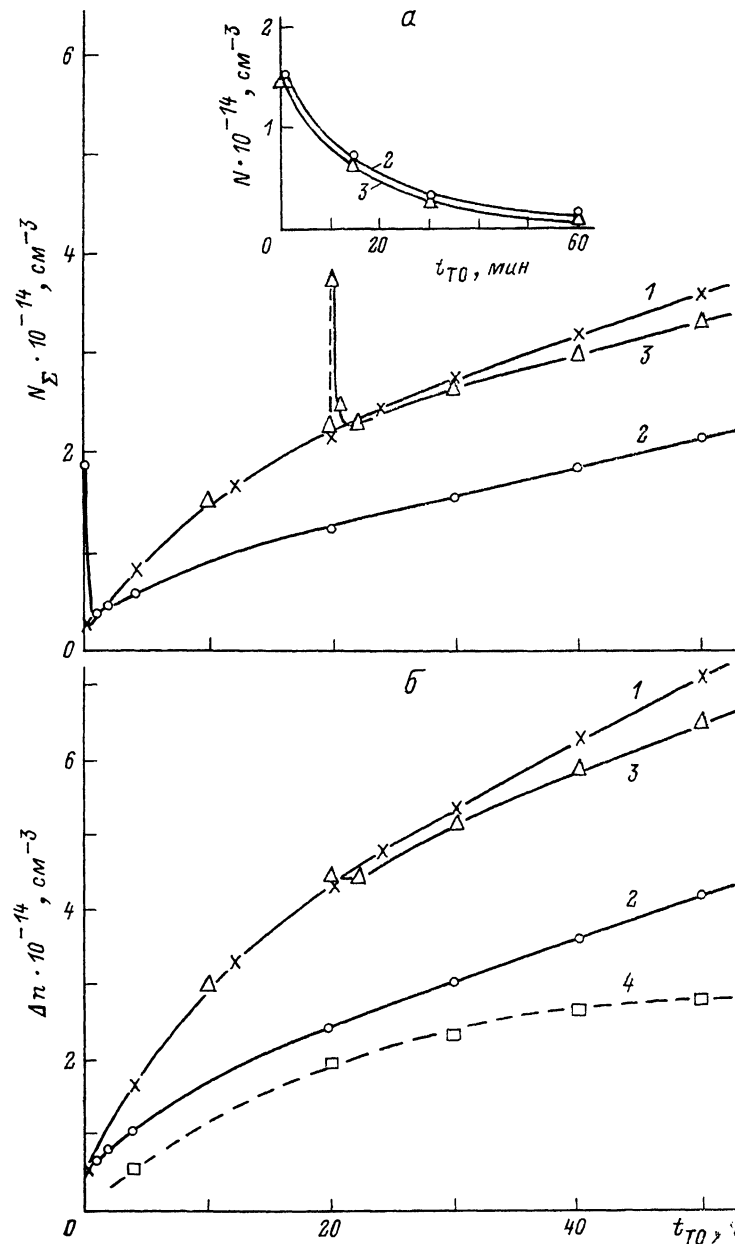


Рис. 2. Зависимости суммарной концентрации $D_{0.15-0.20}$ (а) и Δn (б) от времени термообработки в исходном (1), облученном γ -квантами ^{60}Co (2) и облученном γ -квантами ^{60}Co после предварительной термообработки (3) кристаллах Si.

На вставке показана зависимость концентрации А-центров от времени отжига для тех же облученных кристаллов. $T_{\text{ТО}} = T_{\text{ПТО}} = 375^\circ\text{C}$; $t_{\text{ПТО}} = 20$ ч; 4 — разность значений Δn в исходном и облученном кристаллах.

влияет на концентрацию подвижных частиц. Этот результат вполне естествен, так как $N_{\text{ПЧ}}$ определяется, как правило, только концентрацией кислорода [9, 17], а изменения N_0 в наших экспериментах не происходило ни при облучении, ни при отжиге РД. Повышенные значения величины $k_2 N_{\text{ПЧ}}$ при малых временах ТО, вероятнее всего, связаны с существованием в исследуемых кри-

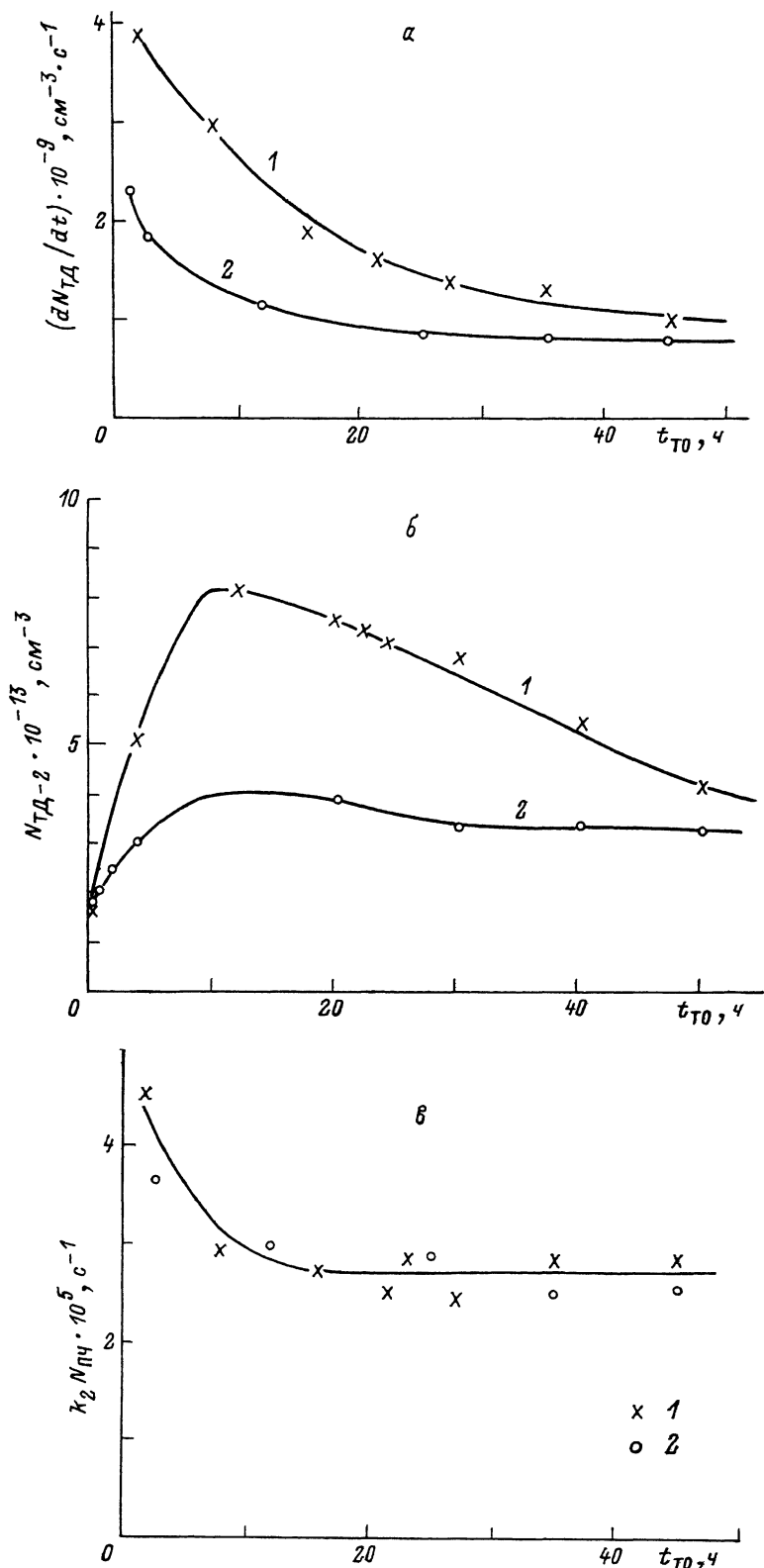


Рис. 3. Зависимости скорости генерации термодоноров (а), концентрации ТД-2 (б) и величины $k_2 N_{\text{ПЧ}}$ (в) от времени термообработки в исходном (1) и облученном γ -квантами ^{60}Co (2) кристаллах Si.

$T_{T0} = 375^\circ \text{C}$.

сталлах областей с высокой локальной концентрацией кислорода или, другими словами, с коррелированным распределением небольшой части атомов О. На начальных этапах ТО происходит эффективное взаимодействие таких атомов с образованием ЦЗ и ТД, что и приводит к повышенным значениям $k_2 N_{\text{ПЧ}}$.

Таким образом, из вышесказанного следует, что снижение начальной скорости генерации ТД в облученном Si обусловлено радиационно-стимулированным уменьшением концентрации центров зарождения ТД. Согласно [17, 18], центры зарождения ТД представляют собой электрически не активные комплексы из трех атомов кислорода. Образуются они в той же области температур, что и термодоноры. Их стационарная концентрация ($N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}}$) слабо зависит от температуры ТО в области $T_{\text{ТО}} \leq 450^\circ\text{C}$ и для кристаллов с $N_{\text{O}} \sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$

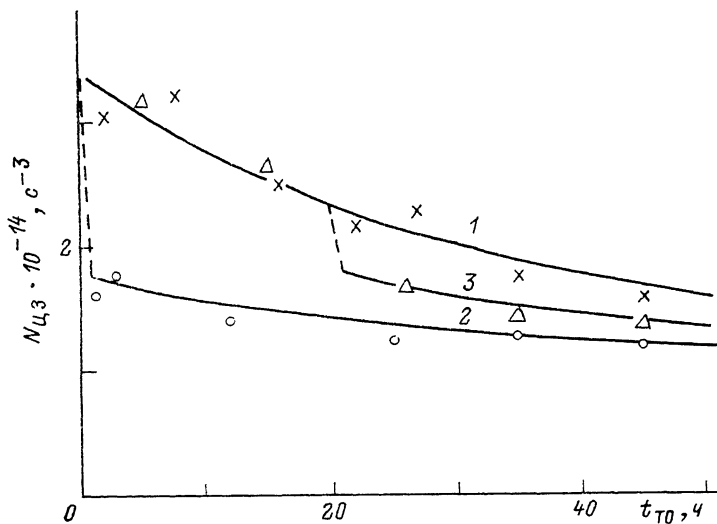


Рис. 4. Зависимости концентрации центров зарождения ТД от времени термообработки в исходном (1), облученном γ -квантами ^{60}Co (2) и облученном γ -квантами ^{60}Co после предварительной термообработки (3) кристаллах Si.

$$T_{\text{ТО}} = T_{\text{ПТО}} = 375^\circ\text{C}. \quad t_{\text{ПТО}} = 20 \text{ ч.}$$

составляет $(1-2) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Исходные кристаллы Si, как правило, содержат «ростовые» ЦЗ, причем их концентрация может существенно превышать $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}}$, что опять-таки связано с существованием коррелированного распределения атомов кислорода и ускоренным образованием ЦЗ в процессе охлаждения выращиваемых слитков. Характеристическое время достижения стационарной концентрации ЦЗ при последующих ТО значительно превосходит аналогичные величины для ТД первых типов, в силу чего начальная кинетика формирования термодоноров во многом определяется поведением центров зарождения ТД.

Оценить концентрацию ЦЗ в исследуемых кристаллах и ее изменения в результате облучения и последующих ТО можно следующим образом. В [17-19] нами показано, что величины $k_2 N_{\text{ПЧ}}$ и $k_{\text{ЦЗ}} N_{\text{ПЧ}}$ имеют практически одинаковые температурные зависимости, а отношение констант $k_2/k_{\text{ЦЗ}}$ близко к 3, т. е. $k_{\text{ЦЗ}} N_{\text{ПЧ}} \approx 0.3 k_2 N_{\text{ПЧ}}$. Это позволяет определить концентрации ЦЗ для различных времен ТО по формуле (1) на основании данных, приведенных на рис. 3, а и в. Полученные таким образом зависимости $N_{\text{ЦЗ}}$ от времени ТО приведены на рис. 4. В исходном кремнии наблюдается типичное [17, 18] экспоненциальное уменьшение $N_{\text{ЦЗ}}$ к своему стационарному значению $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}}$ с увеличением длительности ТО. В то же время в облученном Si значения $N_{\text{ЦЗ}}$ при всех временах ТО близки к величине $N_{\text{ЦЗ}}^{\text{ст}}$. Разница в $N_{\text{ЦЗ}}$ для исходного и облученного кристаллов максимальна при начальных временах ТО и составляет около $1.5 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, что сравнимо с концентрацией введенных облучением А-центров. Маловероятно, что такое существенное уменьшение $N_{\text{ЦЗ}}$ могло произойти непосредственно в процессе облучения, поскольку концентрация основных

стоков для V , I и C_I , каковыми являются одиночные атомы кислорода и углерода, намного превышает $N_{ЦЗ}$. Об этом свидетельствуют и результаты работ [15, 16], в которых показано, что термическая предыстория кристаллов n -Si не оказывает заметного влияния на эффективность образования основных РД при $T_{отж} \sim 300$ К. Вероятнее всего, «пассивация» центров зарождения происходит в процессе отжига РД при 375 °С.

Основными РД в исследуемых кристаллах ($N_O \gg N_P, N_C$) являются A -центры и комплексы C_I-O_I (E -центров и комплексов C_I-C_S вводилось очень мало, см. рис. 1). Отжиг комплекса C_I-O_I , донорный уровень которого расположен у $E_v+0.35$ эВ и по электрическим измерениям в n -Si не наблюдается, нами не контролировался. Однако известно [20], что данный комплекс отжигается в той же области температур, что и A -центр. Механизм отжига A -центров, так и комплексов C_I-O_I , к настоящему времени однозначно не установлен. Согласно [20, 21], наиболее вероятными процессами при $T_{отж} > 350$ °С являются их диссоциация и уход V и C_I на стоки. Очевидно, что одним из таких стоков могут быть центры зарождения ТД (комплексы O_3 [17, 18]). Сказать определенно, какой из дефектов, V или C_I , взаимодействует с ЦЗ, на основе полученных данных нельзя. По-видимому, пассивация центров зарождения возможна в результате их трансформации как в комплексы VO_3 , так и в комплексы $C_I O_3$. Образование электрически не активных комплексов VO_3 наблюдалось методом ИК поглощения при отжиге облученных кристаллов $Si\langle O \rangle$ в области температур $T \geq 400$ °С [5], причем было установлено, что эти центры не участвуют в процессах формирования ТД. С другой стороны, известно, что при термообработке кристаллов $Si\langle O \rangle$ в области температур 400–500 ° наряду с ТД образуется ряд центров излучательной рекомбинации [22]. Эффективность образования этих центров резко увеличивается в предварительно облученных кристаллах [6, 22]. Авторами [23] показано, что один из таких центров, а именно центр, ответственный за линию фотолюминесценции при 0.767 эВ (P -линию), представляет собой комплекс $C_I O_n$, где $n \geq 2$. Если $n=3$, то образование данных центров может происходить путем захвата подвижных C_I центрами зарождения ТД.

Поскольку отжиг РД в кристаллах n -Si сопровождается трансформацией значительной части центров зарождения ТД в другие комплексы, то аналогичного процесса можно было бы ожидать и для самих термодоноров. Для выяснения данного вопроса мы провели облучение и отжиг образцов, прошедших перед облучением предварительную термообработку (ПТО) при 375 °С в течение 20 ч. В результате ПТО концентрация ТД выросла до $2.2 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$, а концентрация ЦЗ уменьшилась с $3.5 \cdot 10^{14}$ до $2.3 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$ (рис. 2 и 4). При последующем облучении этих кристаллов γ -квантами ^{60}Co не было выявлено никаких особенностей в процессах радиационного дефектообразования: эффективности введения как ГКЦ, так и РД с уровнем $E_c-0.17$ эВ практически не отличались от таковых в исходном кремнии. Этот результат подтверждает известный вывод о том, что термодоноры не являются эффективными ловушками для V , I и C_I в области комнатных температур. С другой стороны, проведенный изотермический отжиг облученных образцов при 375 °С показал (рис. 2, a, b , кривые 3), что заметного изменения концентрации ТД не происходит и при отжиге РД, т. е. термодоноры в отличие от центров зарождения не являются эффективными стоками для подвижных компонент отжигающихся РД. Об этом свидетельствует и одинаковый характер отжига A -центров (см. вставку на рис. 2) в кристаллах с различным содержанием ТД (исходных и прошедших ПТО). Следует отметить, что в кристаллах, прошедших ПТО, доля ЦЗ, исключаемых из дальнейшего процесса генерации ТД в результате облучения, заметно снизилась по сравнению с исходным кремнием (рис. 4). Такое уменьшение эффективности пассивации ЦЗ может быть связано с образованием в результате ПТО других, отличных от ЦЗ и ТД, кислородных комплексов, являющихся ловушками или центрами аннигиляции для отжигающихся РД.

Таким образом, в настоящей работе впервые показано, что предварительное облучение кристаллов n -Si $\langle O \rangle$ может приводить к существенному уменьшению начальной скорости генерации ТД при последующих термообработках. Данный эффект обусловлен радиационно-стимулированной пассивацией ро-

стовых центров зарождения термодоноров. В то же время, как показано в [11], предварительное облучение кристаллов $n\text{-Ge}\langle\text{O}\rangle$ приводит к увеличению начальной скорости генерации ТД, что, по-видимому, связано с радиационно-стимулированным образованием ЦЗ. Поскольку как природа, так и механизм образования ТД в Si и Ge идентичны, такой противоположный эффект облучения, скорее всего, связан с различием в процессах образования и отжига РД в этих материалах.

Список литературы

- [1] Helmreich D., Sirtl E. // *Semiconductor Silicon 1977* / Ed. by H. R. Huff, E. Sirtl. Princeton, 1977. P. 626—636.
- [2] Newman R. C., Oates A. S., Livingston F. M. // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 1983. V. 16. N 19. P. L667—L674.
- [3] Mathiot D. // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. N 12. P. 904—906.
- [4] Benton J. L., Kimerling L. C., Stavola M. // *Physica* 1983. V. 116B. N 1-3. P. 271—275.
- [5] Lindström J. L., Svensson B. G. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1986. V. 59. P. 45—58.
- [6] Henry A., Saminadayar K., Pautrat J. L., Magnea N. // *Phys. St. Sol. (a)*. 1988. V. 107. N 1. P. 101—110.
- [7] Литвинов В. В., Пальчик Г. В., Уренев В. И. // *ФТП*. 1990. Т. 24. В. 2. С. 376—378.
- [8] Емцев В. В., Далуда Ю. Н., Шаховцов В. И., Шиндич В. Л., Неймаш В. Б., Автоненко Р. С., Шмальц К. // *ФТП*. 1990. Т. 24. В. 2. С. 374—376.
- [9] Мурия Л. И., Маркевич В. П. // *ФТП*. 1988. Т. 22. В. 7. С. 1324—1328.
- [10] Fukuoka N., Nakata K., Honda M., Atohe K., Kawakubo T. // *Defect Control in Semiconductors* / Ed. by K. Sumino. Amsterdam, 1990. P. 547—552.
- [11] Litvinov V. V., Palchik G. V., Urenov V. I. // *Phys. St. Sol. (a)*. 1989. V. 115. N 1. P. K9—K12.
- [12] Ильин М. А., Коварский В. Я., Орлов А. Ф. // *Завод. лаб.* 1984. Т. 50. № 1. С. 24—32.
- [13] Макаренко Л. Ф., Маркевич В. П., Мурия Л. И. // *ФТП*. 1985. Т. 19. В. 11. С. 1935—1939.
- [14] Коршунов Ф. П., Маркевич В. П., Медведева И. Ф., Мурия Л. И. // *Радиационное материаловедение*. Т. 4. Харьков, 1990. С. 161—166.
- [15] Неймаш В. Б., Сирацкий В. М., Соснин М. Г., Шаховцов В. И., Шиндич В. Л. // *ФТП*. 1989. Т. 23. В. 2. С. 250—252.
- [16] Korshunov F. P., Makarenko L. F., Markevich V. P., Medvedeva I. F., Murin L. I. // *Defect Control in Semiconductors* / Ed. by K. Sumino. Amsterdam, 1990. P. 541—545.
- [17] Murin L. I., Markevich V. P. // *Defect Control in Semiconductors* / Ed. by K. Sumino. Amsterdam, 1990. P. 199—210.
- [18] Маркевич В. П., Мурия Л. И. // *ФТП*. 1991. Т. 25. В. 2. С. 262—266.
- [19] Markevich V. P., Makarenko L. F., Murin L. I. // *Mater. Sci. Forum*. 1989. V. 38-41. Pt. 2. P. 589—593.
- [20] Svensson B. G., Lindström J. L. // *Phys. St. Sol. (a)*. 1986. V. 95. N 2. P. 537—542.
- [21] Svensson B. G., Lindström J. L. // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 34. N 12. P. 8709—8717.
- [22] Minaev N. S., Mudryi A. V. // *Phys. St. Sol. (a)*. 1981. V. 68. N 2. P. 561—565.
- [23] Kürner W., Sauer R., Dörner A., Thonke K. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. N 18. P. 13327—13337.

Институт физики твердого тела и
полупроводников АН БССР
Минск

Получена 15.04.1991
Принята к печати 17.06.1991