

- [7] Bakshee I. S., Lyubchenko A. V., Salkov E. A., Khizhnyak B. I. // Sol. St. Electron. 1990. V. 33. N 12. P. 1653–1654.
- [8] Jones C. L., Quelch M. J. T., Capper P., Gosney J. J. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 12. P. 9080–9092.
- [9] Горюховский И. Р., Ляуринаевич А. К., Пожела Ю. К. и др. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 11. С. 1998–2001.
- [10] Gold M. C., Nelson D. A. // J. Vac. Sci. Techn. 1986. V. A4. N 4. P. 2040–2047.
- [11] Ван-дер-Зил А. Флуктуационные явления в полупроводниках. М., 1961. 232 с.
- [12] Hooge F. N., Kleinpenning T. G. M., Vandamme L. K. J. // Rep. Progr. Phys. 1981. V. 44. N 5. P. 479–532.
- [13] Малахов А. Н., Якимов А. В. // Радиотехн. и электрон. 1974. Т. 19. В. 11. С. 2436–2438.
- [14] Пряников В. С. Прогнозирование отказов полупроводниковых приборов. М., 1978. 112 с.
- [15] Dornhaus R., Nimtz G. // Narrow-gap Semiconductors. Berlin, 1985. P. 119–309.

Институт полупроводников  
АН Украины  
Киев

Получено 30.05.1991  
Принято к печати 24. 07. 1991

ФТП, том 26, вып. 1, 1992

**РЕКОМБИНАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА  
В ТЕРМООБРАБОТАННОМ Si  
С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ РОСТОВЫХ МИКРОДЕФЕКТОВ**

Колковский И. И., Латышенко В. Ф., Лугаков П. Ф., Шуша В. В.

При выращивании бездислокационных кристаллов кремния в их объеме, как правило, формируются ростовые микродефекты [1–3]. Сведения об их влиянии на процессы рекомбинации носителей заряда крайне ограничены [3–7]. Это и определило цель данной работы, в которой изучалось изменение рекомбинационных характеристик бездислокационных кристаллов с различными типами микродефектов при термообработках (ТО) в диапазоне температур 100–600 °C.

Исследовался кремний *n*-типа с удельным сопротивлением ~100 Ом·см. Образцы размерами  $1.5 \times 2 \times 13$  мм были вырезаны из одного слитка диаметром 28 мм, который выращивался методом бестигельной зонной плавки в вакууме с переменной скоростью  $v_p$  и содержал в силу этого различные типы микродефектов. Их концентрация и характер распределения по пластине определялись металлографическим методом после селективного травления поверхности [2]. При  $v_p = 1$  мм/мин формировались крупные ( $\geq 20$  мкм) микродефекты *A*-типа в концентрации  $N_A = 10^4$  см<sup>-3</sup>. Если  $v_p = 3$  мм/мин, то по пластине выявлялось неоднократное (в виде свирл-картины) распределение менее крупных (1–5 мкм) микродефектов *A*-, а также *B*-типов (0.1–0.3 мкм), концентрации которых были  $N_A = 10^5$  и  $N_B = 10^6$  см<sup>-3</sup>. Увеличение скорости роста до  $v_p = 6$  мм/мин приводило к появлению равномерно распределенных сравнительно мелких (0.01 мкм) микродефектов *D*-типа ( $N_D = 10^{12}$  см<sup>-3</sup>). Для краткости изложения образцы с микродефектами *A*-, *A+B*- и *D*-типов будем обозначать как Si (*A*), Si (*A, B*) и Si (*D*). Исследуемые кристаллы, содержащие по данным ИК поглощения примеси кислорода и углерода в концентрации  $(2–3) \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, подвергались последовательной 15-минутной термообработке с шагом 25 °C в интервале температур 100–600 °C. После ТО образцы медленно охлаждались

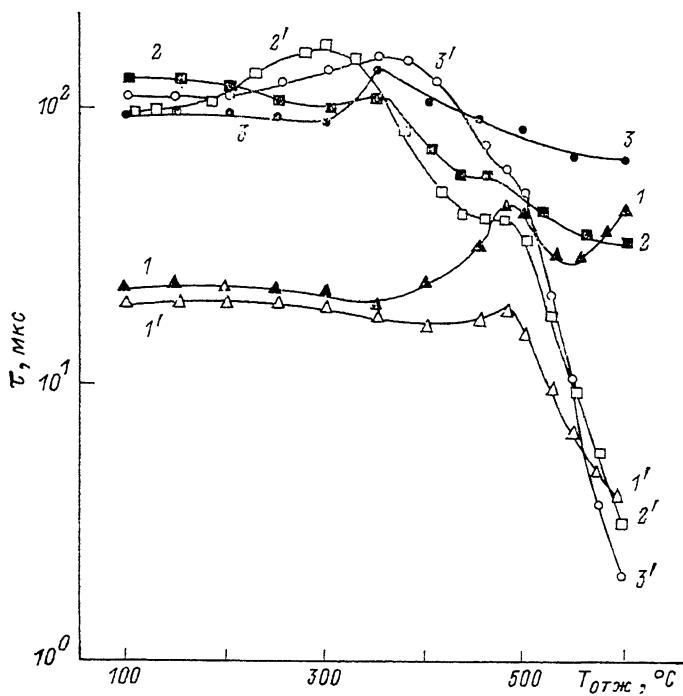


Рис. 1. Зависимость времени жизни носителей заряда от температуры термообработки. Материал: 1, 1' — Si (D), 2, 2' — Si (A, B), 3, 3' — Si (A); 1—3 — медленное охлаждение; 1'—3' — быстрое.

на воздухе вместе с печью со скоростью 0.1—0.5 К/с или быстро (закалка на воздухе, когда начальная скорость охлаждения  $\sim 100$  К/с). До и после ТО фазовым методом по спаду фотопроводимости или методом модуляции проводимости в точечном контакте измерялось объемное время жизни  $\tau$  неравновесных носителей заряда, а также контролировалось удельное сопротивление образцов.

На рис. 1 представлены зависимости  $\tau$  от температуры ТО при быстром и медленном охлаждении. Как видно,  $\tau$  в исходных материалах заметно различалось [минимальное значение  $\tau$  было в Si (D)]. После ТО с медленным охлаждением  $\tau$  в Si (A) и Si (A, B) несколько уменьшается с ростом  $T$ , а при наличии D-микродефектов, наоборот,  $\tau$  возрастает. В итоге после ТО при  $T=600$  °С величины  $\tau$  в исследуемых кристаллах мало различались.

После ТО с быстрым охлаждением  $\tau$  во всех кристаллах после некоторой температуры уменьшается по мере увеличения  $T$ . Но величина температуры, когда начинает изменяться  $\tau$ , неодинакова для кристаллов с различными типами микродефектов. Можно выделить два характерных температурных интервала, где происходит снижение  $\tau$ . В интервале  $T=350\text{--}450$  °С в Si (A) и Si (A, B) оно уменьшается в 2—2.5 раза, тогда как в Si (D) остается практически постоянным. При  $T > 500$  °С  $\tau$  уменьшается во всех кристаллах и более существенно (примерно на порядок), хотя и здесь степень изменения  $\tau$  в Si (D) оказывается минимальной. Отметим, что удельное сопротивление кристаллов при ТО независимо от скорости охлаждения оставалось таким же, как и в исходном материале.

Считается общепринятым, что существенное влияние на процессы рекомбинации носителей заряда в монокристаллическом кремнии оказывают атомы быстро диффундирующих примесей (Au, Fe, Cu) [8—10]. Из оценок следует, что при используемых в данной работе режимах ТО диффузией этих примесей извне можно пренебречь, хотя, как показывает анализ представленных реуль-

татов, общие тенденции изменения рекомбинационных свойств кристаллов при ТО сходны и не зависят от типа содержащихся в кристаллах микродефектов. Это логично объясняется тем, что концентрация примесных атомов с глубокими рекомбинационными уровнями должна быть примерно одинаковой в пределах одного слитка. Вместе с тем следует обратить внимание на тот факт, что абсолютные значения  $\tau$  в исходных и термообработанных кристаллах с различными типами микродефектов заметно различаются. Можно предположить, что в процессе охлаждения растущего кристалла или последующих технологических термообработках к микродефектам мигрируют атомы быстро диффундирующих примесей, которыми определяется рекомбинационная активность самих микродефектов и рекомбинационные свойства материала [8-10]. В таком случае наблюдаемые на опыте различия могут быть обусловлены непосредственным участием микродефектов или атомов окружающей их примесной атмосферы в процессах рекомбинации носителей заряда.

Воспользуемся следующими соображениями для оценки вероятности рекомбинации носителей заряда на микродефектах. Как известно [11], если роль центров рекомбинации выполняют сравнительно крупные дефекты сферической формы, какими в первом приближении можно, очевидно, считать микродефекты, то время жизни носителей заряда определяется из выражения

$$\tau = \frac{1}{4\pi N} \left( \frac{1}{D_n r} + \frac{1}{S r^2} \right),$$

где  $N$  — концентрация и радиус дефектов,  $D_n$  — коэффициент диффузии носителей заряда, а  $S$  — скорость их рекомбинации на поверхности дефекта. Здесь первый член характеризует время диффузии носителей заряда к дефектам, а второй зависит только от рекомбинационных параметров самого дефекта. Расчеты с учетом размеров и концентраций микродефектов в исследуемых кристаллах показали, что для образцов Si ( $D$ ) диффузионный член в приведенном выражении меньше 1 мкс, и, следовательно,  $D$ -микродефекты или атомы окружающей их примесной атмосферы могут определять  $\tau$  в таком материале. Времена диффузии носителей в Si ( $A$ ) и в Si ( $A, B$ ) составляют, по оценкам, величину 300 мкс, тогда как экспериментально измеренное  $\tau = 2 \div 120$  мкс. Это значит, что в этих материалах  $\tau$  лимитируется процессами рекомбинации носителей заряда не на микродефектах, а на центрах в матрице кристалла.

Наблюдающаяся на опыте зависимость рекомбинационных свойств кристаллов от режима охлаждения дает основание полагать, что примесные атомы с глубокими уровнями могут находиться в кристалле в рекомбинационно активном либо неактивном состоянии. С увеличением температуры ТО доля примесных атомов в активном состоянии растет. При медленном охлаждении они успевают снова перейти в неактивное состояние. В результате этого величина  $\tau$  после ТО сохраняется на исходном уровне или даже увеличивается (рис. 1, кривая 1). При быстром охлаждении значительная часть примесных атомов фиксируется в активном состоянии, вследствие чего времена жизни после такой ТО уменьшаются (рис. 1, кривые 1'—3'). Данные эксперимента свидетельствуют о том, что процессы перехода примесных атомов из одного состояния в другое более интенсивно протекают в матрице кристаллов Si ( $A$ ) и Si ( $A, B$ ), где имеется, согласно экспериментальным данным (рис. 1), по крайней мере два типа рекомбинационно активных примесей. Несколько иначе обстоит дело в кристаллах Si ( $D$ ). Хотя  $D$ -микродефекты представляют собой наиболее мелкие из исследуемых в данной работе структурных нарушений, создающие вокруг себя сравнительно слабые деформационные поля, они успевают в процессе послеростового охлаждения захватить атомы рекомбинационных примесей. Причем подавляющая часть атомов первого типа (температура активации 300—450 °C) здесь изначально находится в активном состоянии. Поэтому в исходном материале Si ( $D$ )  $\tau$  минимально, но после ТО с медленным охлажде-

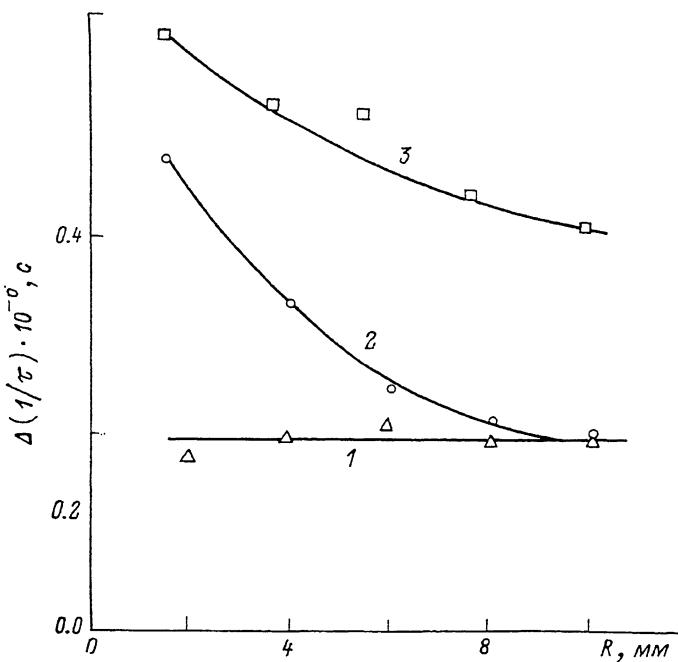


Рис. 2. Радиальное распределение изменения времени жизни носителей заряда при быстром охлаждении.

Материал: 1 — Si (D), 2 — Si (A, B), 3 — Si (A).

нием оно возрастает, что означает переход примесей в неактивное состояние. После ТО с быстрым охлаждением  $\tau$  оказывается наиболее высоким в Si (D), т. е. этот материал обладает наиболее термостабильными рекомбинационными характеристиками. По-видимому, это обусловлено тем, что переход примесей второго типа (температура активации  $500 \div 600$  °С) из неактивного состояния в активное вблизи D-микродефектов затруднен из-за влияния деформационных напряжений. Это же подтверждается данными, приведенными на рис. 2, где представлено распределение изменения  $\Delta 1/\tau$  вдоль радиуса пластины. Видно, что величина относительного изменения  $\tau$  в Si (D) практически постоянна вдоль радиуса пластины, что объясняется равномерным распределением по объему кристалла D-микродефектов, тогда как в Si (A) и особенно в Si (A, B) относительное изменение  $\tau$  сравнительно неоднородно.

Таким образом, полученные результаты удается непротиворечиво объяснить, предположив наличие двух типов дефектов (примесей) с глубокими уровнями, которые могут находиться в кристаллической решетке в рекомбинационно активном либо неактивном состоянии. Температура активации примесей первого типа —  $350 \div 450$ , а второго —  $500 \div 600$  °С. Предполагается, что в Si (D) эти примеси локализованы вблизи D-микродефектов. Вследствие этого переход их из неактивного состояния в активное затруднителен из-за наличия полей упругих напряжений вокруг D-микродефектов, чем и определяется более высокая по сравнению с другими кристаллами термическая стабильность такого материала.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. М., 1985. 472 с.
- [2] Веселовская Н. В., Шейхет Э. Г., Неймарк К. М., Фалькевич Э. С. // Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск, 1977. С. 284—288.

- [3] Мильвидский Н. Г., Освенский В. Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М., 1984. 256 с.
- [4] Usami A., Fujii Y., Morioka K. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1977. V. 10. N 6. P. 899—910.
- [5] Graff K., Pieper H. // J. Electron. Mater. 1975. V. 4. N 2. P. 281—298.
- [6] Шейхет Э. Г., Ятышненко В. Ф., Шаповалов В. П., Назаренко В. Н. // УФЖ. 1982. Т. 27. В. 11. С. 1679—1682.
- [7] Wang T. M., Ciszek T. F., Schuyler T. // Sol. Cell. 1988. V. 24. N 1-2. P. 135—145.
- [8] Graff K., Pieper H. // Phys. St. Sol. (a). 1978. V. 49. N 1. P. 137—144.
- [9] Weber J. B. // Appl. Phys. 1983. V. A30. N 1. P. 1—22.
- [10] Глинчук К. Д., Литовченко Н. М., Бондарь Н. М. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 1. С. 152—157.
- [11] Концевой Ю. А. // ФТП. 1970. Т. 4. В. 6. С. 1184—1187.

Научно-исследовательский институт  
прикладных физических проблем  
им. А. Н. Севченко при БГУ  
им. В. И. Ленина  
Минск

Получено 30.05.1991  
Принято к печати 24.07.1991

*ФТП, том 26, вып. 1, 1992*

## НЕПЕРЕОРИЕНТИРУЕМАЯ ДИВАКАНСИЯ В КРЕМНИИ

Жалко-Титаренко И. В., Крайчинский А. Н., Рогуцкий И. С.

В результате облучения кремния при температуре ниже 100 К наряду с вторичными радиационными дефектами, являющимися продуктами распада пар Френкеля (ПФ), при не очень низкой энергии дефектообразующих электронов ( $E \geq 1$  МэВ) образуются первичные радиационные дефекты более сложной структуры по сравнению с ПФ — непереориентируемые дивакансию — дефекты  $V_2I$ , состоящие из двух вакансий  $V$  и междуузельного атома кремния  $I$ . Установлено [1], что  $V_2I$  отжигаются в диапазоне температур  $100 \div 150$  К. Так как с ростом энергии электронов доля  $V_2I$  в общем числе дефектов растет и они могут оказывать существенное влияние на физические свойства кремния, представляется интерес более детальное изучение этих дефектов.

Исходным материалом служил  $n$ -Si, выращенный методом бестигельной зонной плавки. Концентрация фосфора в исходном материале составляла  $2.7 \cdot 10^{13}$  см $^{-3}$ , содержание кислорода и углерода, определенное по интенсивности ИК поглощения, было  $\sim 10^{16}$  см $^{-3}$ . Размеры образцов  $2 \times 2.4 \times 10$  мм. Поверхность образцов обрабатывалась алмазной пастой для уменьшения рассеяния ИК излучения, падающего на образец при получении спектров примесной фотопроводимости. Оптическая схема была собрана таким образом, что контакты не освещались и тем самым не давали вклад в сигнал примесной фотопроводимости. Омичность контактов обеспечивалась вжиганием эвтектики золото—кремний с последующей подпайкой тонких медных проводов. Контакты считались омическими при температуре жидкого азота, если сопротивление образца с током в одну и в другую сторону менялось не больше чем на 3 %.

Образцы в азотном криостате в режиме одиночных импульсов облучались электронами с энергией 4 МэВ при  $T=100$  К. Суммарная доза составила  $5 \cdot 10^{12}$  эл/см $^2$ . После облучения компенсация проводимости образцов составила 80—90 %. Такая большая компенсация необходима для повышения чувствительности метода примесной фотопроводимости.

На базе инфракрасного спектрометра ИКС-21 была собрана установка по получению спектров примесной проводимости в диапазоне энергий падающего