

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФОСФОРА С РАДИАЦИОННЫМИ ДЕФЕКТАМИ В КРЕМНИИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Болотов В. В., Камаев Г. Н., Смирнов Л. С.

Путем измерений ИК поглощения на электронных переходах, связанных с мелкими уровнями фосфора в кремнии, концентрации свободных носителей, концентрации радиационных дефектов методом DLTS проведено исследование изменения концентрации узлового фосфора в кремнии с различным содержанием кислорода и углерода при облучении электронами с энергией 3.5 МэВ при температурах 20 и 180 °С.

Показано, что убыль узлового фосфора определяется не только образованием *E*-центров. Анализ данных по облучению кремния с различным содержанием углерода и кислорода по восстановлению концентрации узлового фосфора при отжигах дает возможность предположить наличие взаимодействия атомов фосфора с междоузельными атомами кремния, в частности вытеснение из узла. Превышение убыли концентрации фосфора над изменениями концентрации свободных носителей свидетельствует о формировании при облучении *n*-Si(P) мелких донорных центров.

Взаимодействие легирующих примесей в кремнии с радиационными дефектами являлось предметом интенсивного изучения [1-6]. В настоящее время установлено, что при температурах облучения ~300 К образуются комплексы вида вакансия+легирующая примесь, междоузельный атом+легирующая примесь (см., например, [7]) и происходит вытеснение узловой акцепторной примеси собственными междоузельными атомами («эффект Уоткинса») [8, 9]. Реакция вытеснения фосфора из узла междоузельными атомами кремния привлекала для объяснения ряда экспериментальных данных [10], однако такое положение базируется на косвенных результатах. На существование междоузельного компонента примесей V группы указывают и результаты, полученные при ионной бомбардировке кремния [11].

Предполагая, что эффект Уоткинса является следствием того, что система кристалл—примесь не является равновесной в условиях начальных этапов облучения при невысоких температурах [7], можно для атомов фосфора в кремнии ожидать наличия вытеснения как начальной фазы распада пересыщенного раствора фосфора в Si. В связи с этим проводились исследования изменения концентрации атомов фосфора в узлах при облучении и наблюдения за электронными переходами в водородоподобных сериях донора методом ИК поглощения в дальнем ИК диапазоне [12] с одновременной регистрацией других каналов дефектообразования с участием фосфора методами DLTS и эффекта Холла.

Методика эксперимента. Эксперименты проводились на кремнии *n*-типа, легированном фосфором с $\rho \sim 1$ Ом·см. Исследуемые образцы в зависимости от содержания в них кислорода и углерода разделялись на три группы (табл. 1). Облучение проводилось на импульсном ускорителе «Микротрон» электронами с энергией $E=3.5$ МэВ при температурах 20 и 180 °С.

¹ До температур, при которых концентрация примесей становится равной пределу растворимости.

Т а б л и ц а 1
Содержание кислорода и углерода
в исследуемом кремнии

При- месь	Концентрация примеси, см ⁻³		
	КЭФ-1 [Si (1)]	КЭФ-1 [Si (2)]	БКЭФ-1 [Si (3)]
О	1 · 10 ¹⁸	(1.2 ÷ 1.6) · 10 ¹⁸	≤ 2 · 10 ¹⁶
С	(6 ÷ 7) · 10 ¹⁶	(3 ÷ 6) · 10 ¹⁵	≤ (6 ÷ 8) · 10 ¹⁵

Концентрация фосфора после облучения определялась из измерений ИК поглощения на электронных переходах $1S-2P$, $m = \pm 1$ в водородоподобной серии, обусловленной мелкими уровнями узлового фосфора при $k = 318 \text{ см}^{-1}$ [12]. Температура измерения составляла 78 К. Расчет концентрации фосфора N_P в узлах проводился по формуле

$$N_P = \sigma S / f_a, \quad \text{см}^{-3}, \quad (1)$$

где f_a — функция заполнения уровня фосфора электронами при 78 К, рассчитанная на основе холловских измерений; S (в см⁻²) — площадь под полосой поглощения, определяемая из пересчета спектров ИК пропускания в спектры поглощения; σ (в см⁻¹) — калибровочный множитель, вычисленный из экспериментальных данных ряда измерений исходных (до облучения) образцов. Поскольку в исходных образцах при комнатной температуре мелкие донорные уровни фосфора полностью ионизованы, концентрация свободных носителей n_k равна концентрации примеси фосфора N_P :

$$n_k = N_P. \quad (2)$$

Тогда, учитывая (1), получим

$$\sigma = n_k f_{a,i} S, \quad \text{см}^{-1}. \quad (3)$$

Величина калибровочного множителя, рассчитанная по (3), оказалась равной $\sigma = 3.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-1}$.

Перед оптическими измерениями образцы подвергались стандартному травлению в СР-4А. Омические контакты для электрофизических измерений изготавливались нанесением золота в электрическом разряде. Измерения спектров DLTS проводились в температурном интервале 77 ÷ 300 К на барьерах Шоттки, полученных напылением золота.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Облучение кремния n -типа электронами вызывает компенсацию проводимости (рис. 1, а), обусловленную образованием дефектов с глубокими уровнями и непосредственным исчезновением мелкого донорного состояния узлового атома фосфора, в результате взаимодействия с радиационными дефектами (рис. 1, б).

Сравнение данных рис. 1, а и 1, б показывает, что при $T_{обл} \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$ и дозах $\Phi \geq 10^{16} \text{ см}^{-2}$ наблюдается превышение изменения концентрации узлового фосфора над изменением концентрации свободных носителей. Этот факт свидетель-

Т а б л и ц а 2
Концентрация глубоких центров и изменение
концентрации свободных электронов и узлового фосфора при облучении

Доза $\Phi \cdot 10^{-15}, \text{ см}^{-2}$	Материал	$\Delta n \cdot 10^{-15},$ см^{-3}	$\Delta N_P \cdot 10^{-15},$ см^{-3}	$A_{II} \cdot 10^{-15},$ см^{-3}	$V_2 \cdot 10^{-13},$ см^{-3}	$E_C \cdot 10^{-13},$ см^{-3}
6.0	Si (1)	0.86	0.5	1.5	4.9	5.9
	Si (2)	1.0	1.5	1.2	1.5	3.7
5.0	Si (3)	3.8	2.7	0.36	29	160

ствует о формировании при облучении мелких донорных центров, ионизованных при комнатной температуре.

Измерения концентрации A -центров, дивакансий, E -центров в тигельном кремнии (табл. 2) показали, что в сравнимой с уменьшением свободных носителей концентрации образуются A -центры с уровнем $E_c - 0.18$ эВ. Однако уровень Ферми в исходном (до облучения) материале при комнатной температуре расположен в пределах $E_c - (0.22 \pm 0.01)$ эВ, и число ионизованных A -центров составляет $11 \div 13$ % их концентрации. Общее количество электронов, захваченных на уровни в верхней половине запрещенной зоны, оказывается меньше убыли свободных носителей (табл. 2). По предположению, это свидетельствует либо о наличии акцепторных дефектов в нижней половине запрещенной зоны, либо о взаимодействии первичных радиационных дефектов с фосфором, кроме образования E -центров, поскольку концентрация последних

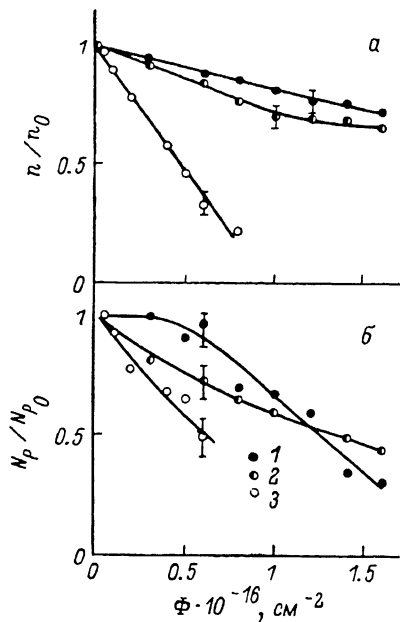


Рис. 1. Дозовая зависимость изменения концентрации свободных электронов (а) и концентрации узлового фосфора (б). $T_{\text{обл}} = 20^\circ\text{C}$. 1 — Si (1); 2 — Si (2); 3 — Si (3).

меньше убыли свободных носителей (табл. 2). По предположению, это свидетельствует либо о наличии акцепторных дефектов в нижней половине запрещенной зоны, либо о взаимодействии первичных радиационных дефектов с фосфором, кроме образования E -центров, поскольку концентрация последних

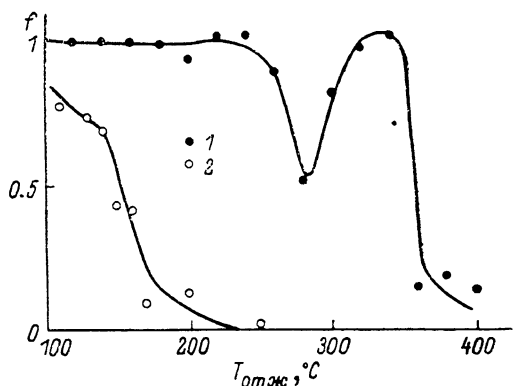


Рис. 2. Восстановление концентрации фосфора в узлах при отжигах после облучения. Время отжига 15 мин. $T_{\text{обл}} = 20^\circ\text{C}$. 1 — Si (2); 2 — Si (3), $f = [N_{P_0} - N_P^{\text{отжг}}] / [N_{P_0} - N_P]$.

на порядок меньше изменения концентрации мелкого донорного состояния фосфора (табл. 2). В зонном кремнии изменение концентрации узлового фосфора почти в 2 раза превышает концентрацию образующихся E -центров, в то время как уменьшение концентрации свободных носителей можно связать с образованием наблюдаемых глубоких центров, доминирующими среди которых являются E -центры (табл. 2).

Таким образом, как в тигельном, так и в зонном кремнии существуют дополнительные каналы для реакций с фосфором. В качестве такой реакции можно предположить реакцию с междоузельными атомами кремния, поскольку вероятно образование вакансионных дефектов, более сложных, чем VP (V_2P , VP_2 и т. д.), в условиях эксперимента (низкие дозы облучения, низкий уровень легирования) весьма мала и их возможные концентрации ниже, чем концентрация E -центров.

Для проверки высказанных выше предположений нами проведено облучение кремния с различным содержанием углерода. Атомы углерода являются эффективным стоком для собственных междоузлий [13, 14]. Существование для фосфора реакции с междоузельными атомами должно было бы привести к конкуренции по их захвату в реакции с углеродом. Сравнение дозовых зависимостей изменения концентрации фосфора в кремнии с различным содержанием углерода и приблизительно равным содержанием кислорода (рис. 1, б, кривые 1, 2) показывает, что эффективность удаления фосфора вплоть до доз $\Phi \approx 10^{16}$ cm^{-2} несколько выше в кремнии с малым содержанием углерода [Si (2)].

Изохронные отжиги восстановления концентрации узлового фосфора после облучения при 20 °С показали, что основная стадия находится в области температур 320÷360 °С для кремния, выращенного по методу Чохральского, и 100÷180 °С для зонного кремния (рис. 2). Следует заметить, что восстановление фосфора в узлах связано с областями температур, где отжигаются основные вакансионные комплексы (*A*-центры для тигельного и *E*-центры для зонного кремния). Это подтверждает наличие либо междоузельного компонента атомов фосфора и свидетельствует в пользу существования реакции Уоткинса ($P_S + I - P_I$) для них, либо междоузельного комплекса, в состав которого входит атом фосфора. Тогда восстановление фосфора в узлах можно рассматривать как растворение P_I в вакансиях или аннигиляцию вакансий с междоузельными атомами, входящими в состав комплексов с фосфором. При этом свободные вакансии образуются при отжиге *A*-центров и *E*-центров в тигельном и зонном Si соответственно.

Для выяснения роли иных радиационных дефектов, кроме образования *E*-центров, в изменении концентрации узлового фосфора мы провели облучение при $T_{обл}$ выше температурной стабильности *E*-центров. В образцах Si (1) и Si (2) облучение при 180 °С приводит к удалению фосфора из узлов (рис. 3, б). Как и при $T_{обл} \approx 20$ °С, формируются донорные центры (ср. кривые 1, 2 на рис. 3, а

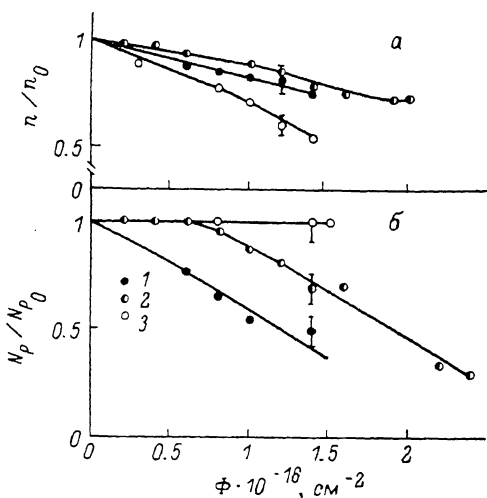


Рис. 3.

То же, что и на рис. 1. $T_{обл}=180$ °С.

и 3, б). В зонном Si [Si (3)] в исследуемой области доз облучения изменений в концентрации узлового фосфора не наблюдается (рис. 3, б, кривая 3). Наблюдаемая компенсация проводимости при этом (рис. 3, а, кривая 3) связана с введением V_2 и *A*-центров.

Таким образом, и при $T_{обл}$ выше комнатной в тигельном Si эффективно вводятся дефекты, включающие в свой состав атомы фосфора, чего нет в зонном. По нашему мнению, это связано с тем, что во втором случае отсутствует эффективный канал для *V* (*E*-центры нестабильны, низкое содержание O_2), в результате чего стационарная концентрация свободных *V* возрастает. Это, по-видимому, приводит к растворению междоузельных атомов (атомов фосфора и собственных) в вакансиях.

Из вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

1. На основе совместных измерений концентраций фосфора в узлах методом ИК спектроскопии, радиационных дефектов методом DLTS, свободных электронов показано, что убыль фосфора в узлах превышает концентрацию образующихся *E*-центров. В качестве других каналов взаимодействия атомов фосфора с первичными радиационными дефектами вероятно смещение из узлов собственными междоузельными атомами кремния, в частности вытеснение их в междоузельные положения.

2. Сравнение изменений концентрации свободных электронов с изменениями фосфора в узлах показывает, что при облучении формируются мелкие донорные центры.

Авторы благодарны А. В. Карпову за помощь в проведении емкостных измерений.

Л и т е р а т у р а

- [1] Sonder E., Templeton L. C. — J. Appl. Phys., 1960, v. 31, N 7, p. 1279—1286.
 [2] Sonder E., Templeton L. C. — J. Appl. Phys., 1963, v. 34, N 11, p. 3295—3301.
 [3] Sonder E., Templeton L. C. — J. Appl. Phys., 1965, v. 36, N 6, p. 1811—1815.

- [4] Вавилов В. С., Глазман В. Б., Исаев Н. У., Мукашев Б. Н., Спицын А. В. Влияние температуры облучения и вида легирующей примеси на процессы дефектообразования в кремнии *n*-типа, облученного электронами. — ФТП, 1974, т. 8, в. 3, с. 471—475.
- [5] Hirate M., Hirate M., Saito H. — J. Phys. Soc. Japan, 1969, v. 27, N 2, p. 405—414.
- [6] Вавилов В. С., Уваров Е. Ф., Чукичев М. В. Зависимость скорости введения радиационных дефектов от концентрации фосфора в образцах кремния, облученных реакторными нейтронами. — ФТП, 1969, т. 3, в. 12, с. 1838—1843.
- [7] Вопросы радиационной технологии полупроводников / Под ред. Л. С. Смирнова. Новосибирск, 1980. 256 с.
- [8] Watkins G. D. — In: Latt. Def. Semicond. Conf. Ser. N 23. London—Bristol, 1975, p. 1—22.
- [9] Watkins G. D. — In: Rad. Eff. Semicond. Comp. Toulouse, 1967, p. A1—A9.
- [10] Borgoin J. C., Mollof F. — Phys. St. Sol. (b), 1971, v. 43, N 1, p. 343—355.
- [11] Емцев В. В., Машовец Т. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М., 1981. 248 с.
- [12] Ramdas A. K., Rodrigues S. — Rep. Prog. Phys., 1981, v. 44, N 12, p. 1297—1387.
- [13] Newman R. C., Bean A. R. — In: Rad. Eff. Semicond. London—N. Y.—Paris, 1971, p. 155—159.
- [14] Watkins G. D., Brower K. L. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, N 22, p. 1329—1332.

Институт физики полупроводников
СО АН СССР
Новосибирск

Получена 25.02.1987
Принята к печати 23.04.1987