

КИНЕТИКА ГЕНЕРАЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КИСЛОРОДНЫХ ДОНОРОВ В КРЕМНИИ С ИЗОВАЛЕНТНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

Бабицкий Ю. М., Горбачева Н. И., Гринштейн П. М., Ильин М. А.,
Кузнецов В. П., Мильвидский М. Г., Туровский Б. М.

Исследована кинетика генерации термодоноров при температуре 430 °С в монокристаллах кремния с изовалентными примесями углерода, германия или олова. Обнаружено, что наличие в кристаллах высоких концентраций углерода ($N_C^0 \geq 10^{17} \text{ см}^{-3}$) или германия ($N_{Ge} \geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$) приводит к менее эффективному образованию термодоноров. Кинетика их генерации описывается выражением $N_{ТД}(\tau) = N_{ТД}^{\max} [1 - \exp(-(\tau/\tau)^n)]$, где $n \approx 1$ в Si без изовалентных примесей, $n=0.7-0.8$ в Si <C> и $n=1.3-1.4$ в Si <Ge>. Определены зависимости начальной скорости генерации термодоноров от исходных концентраций кислорода, углерода и германия в монокристаллах.

Известно, что в кремнии с высоким содержанием углерода или германия образование «низкотемпературных» (300–500 °С) термодоноров протекает менее эффективно [1–4]. Однако анализ кинетики процесса их генерации в литературе отсутствует.

В настоящей работе методами электрофизических и оптических измерений в монокристаллах кремния, выращенных методом Чохральского, с различным содержанием изовалентных примесей (германия, углерода, олова) исследована кинетика генерации термодоноров. Генерация термодоноров изучалась в процессе отжига при температуре 430 °С длительностью до 100 ч. Измерения удельного сопротивления проводили при 300 К, спектры оптического пропускания измеряли на двухлучевом спектрофотометре «Перкин Элмер 985Ж» с разрешением не хуже 2 см^{-1} при температуре (80 ± 2) К. По измеренным спектрам пропускания вычисляли с учетом многократных отражений спектры дополнительного поглощения термодонорами $K_x(\nu)$. Спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел $250-1500 \text{ см}^{-1}$, что соответствует переходам электронов с глубокого ($\sim 0.12 \text{ эВ}$) и мелкого ($\sim 0.06 \text{ эВ}$) уровней донорных центров в возбужденные состояния [5, 6]. Параметры образцов приведены в таблице. Концентрации кислорода и углерода определяли дифференциальным оптическим методом на длинах волн 9.1 и 16.5 мкм соответственно, а концентрации германия и олова — методом нейтронно-активационного анализа.

Для анализа кинетики образования доноров, концентрацию которых определяли по изменению величины удельного сопротивления, применяли уравнение Авраами, феноменологически описывающее фазовые превращения в твердых телах,

$$N_{ТД}^I(t) = N_{ТД}^{I \max} [1 - \exp(-(\tau/\tau)^n)], \quad (1)$$

где $N_{ТД}^I(t)$ — текущая концентрация термодоноров, $N_{ТД}^{I \max}$ — их максимальная концентрация, τ — характеристическое время образования термодоноров, $n = \text{const}$.

Известно [7], что в кремнии, не содержащем изовалентных примесей, кинетика генерации термодоноров хорошо описывается уравнением (1) с $n=1$. В настоящей работе мы предприняли попытку оценить значения n в образцах

№ образца	[O], см ⁻³	[C], см ⁻³	[Ge], см ⁻³	$N_{TД}^{I \max}$, см ⁻³	n
1	$1.05 \cdot 10^{18}$	$4.8 \cdot 10^{16}$	—	$1.18 \cdot 10^{16}$	0.98 ± 0.01
2	$6.2 \cdot 10^{17}$	$3.7 \cdot 10^{16}$	—	$2.68 \cdot 10^{15}$	0.90 ± 0.08
3	$8.8 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{18}$	—	$1.12 \cdot 10^{16}$	1.16 ± 0.04
4	$1.2 \cdot 10^{18}$	$4.7 \cdot 10^{16}$	—	$2.12 \cdot 10^{16}$	1.06 ± 0.09
5	$9.3 \cdot 10^{17}$	$5.9 \cdot 10^{16}$	—	$7.31 \cdot 10^{15}$	1.09 ± 0.07
6	$1.07 \cdot 10^{18}$	$5.2 \cdot 10^{16}$	—	$7.59 \cdot 10^{15}$	1.09 ± 0.02
7	$5.8 \cdot 10^{17}$	$7 \cdot 10^{16}$	—	$1.73 \cdot 10^{15}$	0.99 ± 0.03
8	$1.10 \cdot 10^{18}$	$3.5 \cdot 10^{16}$	—	$1.89 \cdot 10^{16}$	0.90 ± 0.01
9	$1.10 \cdot 10^{18}$	$5.6 \cdot 10^{16}$	—	$1.72 \cdot 10^{16}$	0.92 ± 0.01
10	$8.2 \cdot 10^{17}$	$7.5 \cdot 10^{16}$	—	$4.12 \cdot 10^{15}$	1.09 ± 0.03
11	$7.6 \cdot 10^{17}$	$6.0 \cdot 10^{16}$	—	$4.7 \cdot 10^{15}$	1.00 ± 0.02
12	$8.6 \cdot 10^{17}$	$2.0 \cdot 10^{16}$	—	$9.11 \cdot 10^{15}$	1.01 ± 0.02
13	$1.00 \cdot 10^{18}$	$3.1 \cdot 10^{16}$	—	$1.71 \cdot 10^{16}$	0.96 ± 0.03
14	$8.0 \cdot 10^{17}$	$4.0 \cdot 10^{16}$	—	$7.00 \cdot 10^{15}$	1.02 ± 0.05
15	$1.40 \cdot 10^{18}$	$2.9 \cdot 10^{16}$	—	$1.87 \cdot 10^{16}$	1.04 ± 0.04
16	$7.2 \cdot 10^{17}$	$4.6 \cdot 10^{17}$	—	$2.08 \cdot 10^{14}$	0.77 ± 0.04
17	$6.6 \cdot 10^{17}$	$3.3 \cdot 10^{17}$	—	$3.66 \cdot 10^{14}$	0.80 ± 0.06
18	$5.3 \cdot 10^{17}$	$2.0 \cdot 10^{17}$	—	$1.49 \cdot 10^{15}$	0.80 ± 0.04
19	$1.40 \cdot 10^{18}$	$4.4 \cdot 10^{17}$	—	$5.50 \cdot 10^{15}$	0.79 ± 0.06
20	$1.10 \cdot 10^{18}$	$3.3 \cdot 10^{16}$	$2.8 \cdot 10^{18}$	$1.44 \cdot 10^{16}$	0.93 ± 0.04
21	$1.07 \cdot 10^{18}$	—	$1.1 \cdot 10^{20}$	$5.05 \cdot 10^{15}$	1.39 ± 0.10
22	$1.09 \cdot 10^{18}$	$2.6 \cdot 10^{16}$	$2.0 \cdot 10^{18}$	$1.77 \cdot 10^{16}$	0.94 ± 0.04
23	$1.04 \cdot 10^{18}$	—	$1.3 \cdot 10^{20}$	$5.2 \cdot 10^{15}$	1.31 ± 0.04

кремния, содержащих изовалентные примеси. Для определения значений n и τ методом наименьших квадратов уравнение (1) удобно преобразовать к виду

$$\lg \left[\ln \frac{1}{1 - \frac{N_{TД}^I(t)}{N_{TД}^{I \max}}} \right] = n \lg t - n \lg \tau. \quad (2)$$

С помощью ЭВМ методом дихотомии осуществлялся поиск $N_{TД}^{I \max}$. При этом минимизировалась величина

$$\Sigma^2 = \sum_{i=1}^M \left\{ \lg \left[\ln \frac{1}{1 - \frac{N_{TД}^I(t)}{N_{TД}^{I \max}}} \right] - (n \lg t - n \lg \tau) \right\}^2 \quad (3)$$

в предположении, что функция $\Sigma^2 = f(N_{TД}^{I \max})$ унимодальна. В соотношении (3) M — число экспериментальных точек на кинетической кривой $N_{TД}^I(t)$. Одновременно рассчитывалась величина n , соответствующая минимуму Σ^2 . Полученные значения $N_{TД}^{I \max}$ и n приведены в таблице. Погрешность определения $N_{TД}^{I \max}$ составляла $\pm 1.5\%$; погрешность оценки n изменялась от образца к образцу и приведена в таблице.

В литературе отмечается, что величина $n=1$ в кремнии с малым [7] и большим [8] содержанием углерода. Как видно из таблицы, в образцах с $[C] < 10^{17}$ см⁻³ величина n близка к 1, что хорошо согласуется с литературными данными. Отметим, что $n \approx 1$ в кристаллах с $[Ge] \leq (2 \div 3) \cdot 10^{18}$ см⁻³ и $[Sn] \leq 5 \cdot 10^{17}$ см⁻³. В то же время в образцах с $[C] > 10^{17}$ см⁻³ $n = 0.7 \div 0.8$, а в образцах с $[Ge] = (1.1 \div 1.3) \cdot 10^{20}$ см⁻³ $n = 1.3 \div 1.4$. Отметим, что полученные нами значения n в кремнии с высоким содержанием углерода не согласуются с результатами работы [8].

Таким образом, хотя в кремнии с высоким содержанием углерода или германия подавляется образование термодоноров, эти изовалентные примеси по-разному влияют на кинетику их генерации, о чем свидетельствует различие в значениях n в уравнении (1). Такой результат, по-видимому, свидетельствует о раз-

личном механизме влияния изовалентных примесей углерода и германия на кинетику генерации термодоноров.

На рис. 1 приведены спектры дополнительного поглощения образцов 13 и 23 (см. таблицу), прошедших термообработку различной длительности, но имеющих близкие концентрации термодоноров, определенные из электрофизических измерений. Из рис. 1 видно, что в образцах, легированных и не легированных германием, общий ход кривой $K_d(\nu)$ и спектральное положение полос поглощения, соответствующих переходам электронов из основного в возбужденные состояния, совпадают. Аналогичный результат получен и для образца с высоким содержанием углерода. Это свидетельствует о том, что энергетический спектр термодоноров одинаков в образцах, содержащих и не содержащих изовалентные примеси, несмотря на различие в механизмах влияния углерода и германия на кинетику генерации термодоноров.

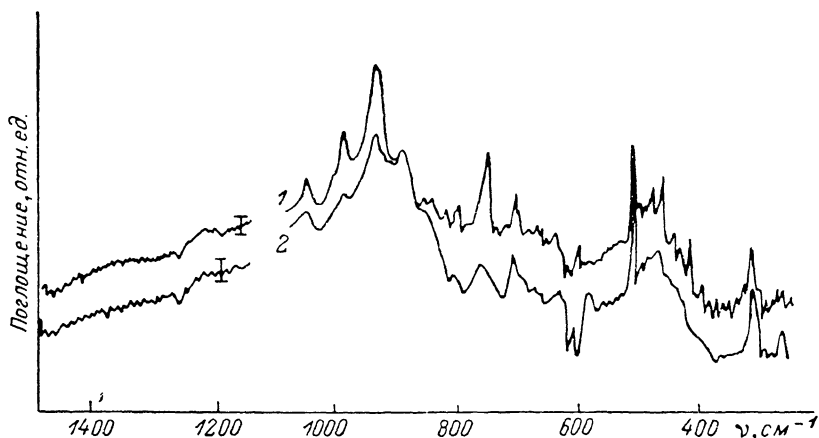


Рис. 1. Спектры поглощения при $T = 80$ К типичных монокристаллов кремния с $N_{ТД}^I \approx 2.9 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, не легированного (1) и легированного германием в концентрации $1.3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (2).

Из рис. 1 видно, что, хотя концентрации термодоноров в обоих образцах близки, величина K_d в кремнии, легированном германием, несколько ниже, чем в нелегированном образце. При этом все полосы поглощения термодоноров в Si<Ge> менее интенсивны и имеют большую полуширину. Исследование кинетики изменения коэффициента поглощения наиболее интенсивной полосы 945 см^{-1} показало, что величина K_d^{max} изменяется существенно медленнее в кремнии с высоким содержанием углерода или германия по сравнению с контрольным образцом. Зависимости K_d^{max} от времени отжига в контрольном и легированном оловом в концентрации $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ образцах совпадают в пределах погрешности измерений. Это хорошо согласуется с результатами электрофизических измерений (см. далее).

Следует указать, что по достижении определенной концентрации донорных центров рост интенсивности полос поглощения термодоноров прекращается, в то время как их концентрация продолжает увеличиваться. Этот факт может быть обусловлен взаимодействием донорных центров между собой и переходом их в оптически неактивное состояние.

На рис. 2 приведены зависимости коэффициента поглощения в максимуме полосы 945 см^{-1} K_d^{max} и площади под этой полосой S от концентрации термодоноров, определенной из электрофизических измерений, в образцах, содержащих и не содержащих германий. Из рис. 1 (как уже отмечалось выше) и рис. 2 следует, что при одних и тех же значениях $N_{ТД}^I$ величины K_d^{max} и S в образце с высоким содержанием германия меньше, чем в контрольном образце. При близком энергетическом спектре термодоноров в указанных образцах это может быть связано, в частности, с наличием в кристалле напряжений. Из рис. 2 видно, что зависимости $S(N_{ТД}^I)$ в Si<Ge> и контрольном образце различаются менее

существенно по сравнению с $K_D^{\max}(N_{TD}^I)$. Это также свидетельствует об уширении полос поглощения в Si < Ge>, что скорее всего обусловлено наличием в таких кристаллах дополнительных упругих напряжений.

Отметим, что концентрация оптически активного кислорода в результате отжига не изменилась в пределах погрешности измерений ($\pm 5\%$). Это имеет место даже в образце с высокой концентрацией углерода, несмотря на то что при достаточно больших временах отжига (~ 100 ч) наблюдаются полосы поглощения C—O-комплексов, что свидетельствует об активном взаимодействии атомов кислорода и углерода при термообработке.

Перейдем к анализу результатов исследования концентрационных зависимостей кинетики образования термодоноров. Ранее было показано [3], что в кристаллах с различным содержанием углерода выполняется зависимость

$$N_{TD}^I \max = K ([O] - [C])^m, \quad (4)$$

где $m \approx 3$, [O] и [C] — исходные концентрации кислорода и углерода соответственно. При этом предполагалось, что за 100 ч отжига при 430 °C достигается

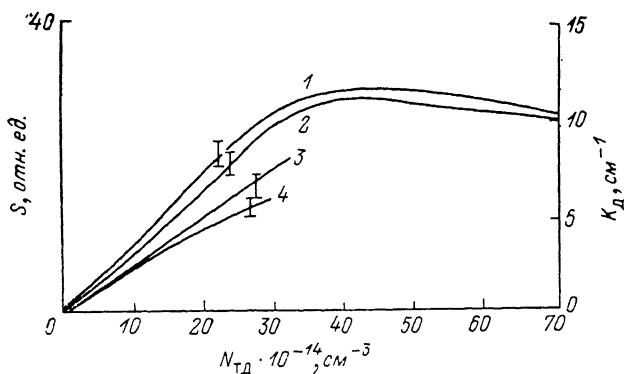


Рис. 2. Зависимость коэффициента дополнительного поглощения K_D^{\max} ($\nu=945$ см⁻¹) (1, 4) и площади под этой полосой S (2, 3) от концентрации термодоноров.

1, 2 — контрольный образец; 3, 4 — Si < Ge>.

максимальная концентрация термодоноров. Однако проведенные в настоящей работе исследования показали, что это предположение не выполняется: при $t > 100$ ч значения N_{TD}^I еще слабо возрастают.

Оказалось, что зависимости полученных при расчете значений максимальной концентрации термодоноров ($N_{TD}^I \max$) и экспериментальной концентрации после термообработки 430 °C, 100 ч (N_{TD}^{I*}) от разности содержаний кислорода и углерода хорошо описываются выражением типа (4), в котором $K=2.3 \times 10^{-33}$ см⁶, $m=2.7 \pm 0.4$ для $N_{TD}^I \max$; $K=6.3 \cdot 10^{-40}$ см⁶, $m=3.0 \pm 0.3$ для N_{TD}^{I*} . Выполнение соотношения (4) с $m \approx 3$ ($m=3$ наблюдается при малых концентрациях углерода [7]) согласуется с высказанным в [3] мнением о том, что подавление образования термодоноров в кремнии с высоким содержанием углерода обусловлено конкурирующим процессом взаимодействия атомов кислорода и углерода.

Так как в рамках модели Кайзера—Фриша—Рейсса [7] должно выполняться соотношение $\tau(dN_{TD}^I/dt) = N_{TD}^I \max$ и $\tau \sim 1/[O]$, где dN_{TD}^I/dt — начальная скорость генерации термодоноров, можно ожидать, что экспериментальные данные хорошо опишутся зависимостью

$$\frac{1}{[O]} \frac{dN_{TD}^I}{dt} = K_f ([O] - [C])^m \quad (5)$$

с величиной показателя степени m , близкой к 3. Результаты представлены на рис. 3, а для кристаллов с различным содержанием германия. Видно, что они

действительно хорошо описываются уравнением (5), причем $K_f = 1.0 \cdot 10^{-52} \text{ см}^9/\text{с}$, $m = 2.5 \pm 0.3$ для $[\text{Ge}] \leq 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; $K_f = 9.3 \cdot 10^{-61} \text{ см}^9/\text{с}$, $m = 2.9 \pm 0.4$ для $[\text{Ge}] = (1 \div 4) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; $K_f = 8.7 \cdot 10^{-65} \text{ см}^9/\text{с}$, $m = 3.1 \pm 0.8$ для $[\text{Ge}] = (1.1 \div 1.3) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. В интервале концентраций германия $2 \cdot 10^{18} \div 1.3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ справедливо соотношение

$$\frac{dN_{\text{ТД}}^I}{dt} = 7.9 \cdot 10^{17} [\text{Ge}]^{-0.4}. \quad (6)$$

Зависимость величины $N_{\text{ТД}}^{I*}$ от $([\text{O}] - [\text{C}])$ приведена на рис. 3, б для образцов с различным содержанием германия. Видно, что экспериментальные резуль-

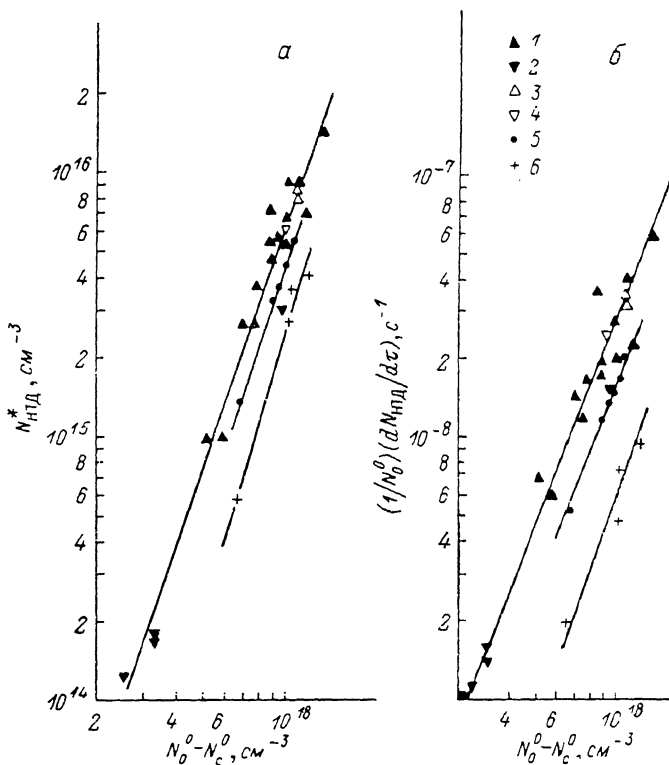


Рис. 3. Зависимость концентрации термодоноров после термообработки при 430°C , 100 ч (а)

и величины $\frac{1}{[\text{O}]} \frac{dN_{\text{ТД}}^I}{dt}$ (б) от разности содержаний кислорода и углерода.

1 — $[\text{Ge}] = 0$, $[\text{C}] < 10^{17}$; 2 — $[\text{Ge}] = 0$, $[\text{C}] > 10^{17}$; 3 — $[\text{Ge}] = (2 \div 3) \cdot 10^{18}$; 4 — $[\text{Sn}] = 4.8 \cdot 10^{17}$; 5 — $[\text{Ge}] = (1 \div 4) \cdot 10^{19}$; 6 — $[\text{Ge}] = (1.1 \div 1.3) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

таты хорошо описываются уравнением типа (4), где $K = 6.3 \cdot 10^{-40} \text{ см}^6$, $m = 3.0 \div 0.3$ для $[\text{Ge}] \leq 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; $K = 8.1 \cdot 10^{-43} \text{ см}^6$, $m = 3.2 \pm 0.3$ для $[\text{Ge}] = (1 \div 4) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; $K = 1.9 \cdot 10^{-50} \text{ см}^6$, $m = 3.6 \pm 0.7$ для $[\text{Ge}] = (1.1 \div 1.3) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что легирование кристаллов кремния германием приводит к существенному уменьшению как начальной скорости генерации, так и максимальной концентрации термодоноров, образующихся при 430°C . Эффект усиливается с ростом концентрации германия, что видно из рис. 3. Отметим, что легирование германием и оловом в концентрациях $\leq 3 \cdot 10^{18}$ и $\leq 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ соответственно не влияет на начальную скорость образования, максимальную концентрацию и кинетику генерации термодоноров.

По нашему мнению, подавление образования термодоноров в кремнии, легированном германием, может быть связано с влиянием упругих напряжений растяжения, создаваемых атомами германия в кристаллической решетке ма-

трицы. Такие напряжения должны приводить к увеличению энергетического барьера при образовании комплексов из нескольких атомов кислорода. В рамках модели Кайзера—Фриша—Рейсса [7] это должно привести к снижению квазиравновесных концентраций комплексов, в состав которых входит 2 и 3 атома кислорода. Следствием этого должно быть уменьшение начальной скорости образования и максимальной концентрации термодоноров. В кремнии с высоким содержанием углерода ($\geq 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) можно было ожидать обратного влияния на генерацию термодоноров вследствие противоположного знака упругих напряжений, создаваемых атомами углерода. Однако этот эффект пренебрежимо мал из-за относительно низких концентраций углерода ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$) по сравнению с содержанием германия ($\geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$). В то же время приведенные результаты свидетельствуют о том, что снижение эффективности образования термодоноров в кристаллах с концентрацией углерода $\geq 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ обусловлено взаимодействием атомов кислорода и углерода.

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Исследование спектров ИК поглощения показало, что энергетический спектр «низкотемпературных» доноров одинаков в монокристаллах кремния, содержащих и не содержащих изовалентные примеси — углерод, германий и олово.

2. В кремнии с содержанием углерода $\geq 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и германия $\geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$ термодоноры образуются менее эффективно, чем в кристаллах без изовалентных примесей. При этом значение показателя степени в уравнении Авраами $n < 1$ в кремнии с высокой концентрацией углерода и $n > 1$ в кремнии с высоким содержанием германия, что свидетельствует о различных механизмах влияния углерода и германия на образование термодоноров.

3. Подавление образования термодоноров в кристаллах с содержанием углерода $\geq 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ обусловлено конкурирующим процессом взаимодействия атомов кислорода и углерода. В кремнии, легированном германием до концентраций $\geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$, этот эффект скорее всего обусловлен влиянием упругой деформации матрицы.

4. Концентрационные зависимости начальной скорости генерации и максимальной концентрации термодоноров в кремнии с изовалентными примесями хорошо описываются моделью [7], модифицированной с учетом взаимодействия атомов кислорода и углерода.

Л и т е р а т у р а

- [1] Bean A. R., Newman R. S. — J. Phys. Chem. Sol., 1972, v. 53, N 2, p. 255—268.
- [2] Lerouelle J. — Phys. St. Sol., 1981, v. A67, N 1, p. 177—181.
- [3] Бабицкий Ю. М., Гринштейн П. М., Ильин М. А., Мильвидский М. Г., Орлова Е. В., Рытова Н. С. Влияние углерода на образование термодоноров и преципитацию кислорода в бездислокационном кремнии. — Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1985, т. 21, в. 5, с. 744—748.
- [4] Бабицкий Ю. М., Горбачева Н. И., Гринштейн П. М., Ильин М. А., Мильвидский М. Г., Туровский Б. М. Генерация термодоноров в кремнии, легированном германием. — ФТП, 1984, т. 18, в. 7, с. 1309—1311.
- [5] Pajot B., Compain H., Lerouelle J., Clerjand B. — Physica, 1983, v. 117B-118B, p. 110—112.
- [6] Oeder R., Wagner P. — In: Defects in Semiconductors, v. II / Ed. by S. Mahajan, J. W. Corbett. N. Y., 1983, p. 174—175.
- [7] Kaiser W., Frisch H. L., Reiss H. — Phys. Rev., 1958, v. 112, N 5, p. 1546—1554.
- [8] Gaworzewski P., Hild E. — Phys. St. Sol., 1985, v. A92, N 1, p. 129—135.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт
редкометаллической промышленности
Москва

Получена 9.06.1986
Принята к печати 23.09.1987