

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗОХРОННОГО ОТЖИГА НА ТИП ПРОВОДИМОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИЮ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В НТЛ КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

Дмитренко Н. Н., Огненский А. И.

Исследовано влияние температуры изохронного отжига на электрическую проводимость кристаллов кремния, облученных быстрыми нейтронами, тепловыми и быстрыми нейтронами при кадмиевом отношении 20. Показано, что электрическая проводимость кристаллов, облученных быстрыми нейтронами, целиком определяется дефектным центром с акцепторным уровнем $E_v + 0.45$ эВ. Совокупность свойств глубокого дефектного уровня $E_v + 0.45$ эВ (энергия ионизации, стабильность вплоть до $T_{отж} = 600$ °С, превращение в диапазоне $600 < T_{отж} < 610$ °С в более мелкие акцепторные уровни, влияние на его концентрацию повторного отжига) указывает на то, что данный уровень относится к неидентифицированным.

Акцепторный уровень $E_v + 0.45$ эВ обнаруживается также и в кристаллах, легированных фосфором в процессе ядерной трансмутации изотопа кремния ^{30}Si . Предложена модель аддитивного существования дефектных центров с акцепторными уровнями и трансмутационного фосфора, описывающая зависимость электрической проводимости кристаллов от режима облучения и термообработки (ход кривых изохронного отжига).

Температурный отжиг кристаллов кремния, полученных при помощи нейтронного трансмутационного легирования (НТЛ), является важной технологической операцией, необходимой для устранения радиационных дефектов и перевода образованного в процессе НТЛ фосфора в электрически активное (узельное) положение. Однако имеющиеся в литературе результаты [1-6] исследования влияния температуры отжига на электрическую проводимость НТЛ кристаллов кремния и их физическая интерпретация не однозначны, а подчас и противоречивы. Это связано, очевидно, с отсутствием единой модели, позволяющей корректно описать механизм протекающих при отжиге физических процессов и их влияние на электрическую проводимость НТЛ кристаллов. В подавляющем большинстве работ характер электрической проводимости НТЛ кристаллов кремния объясняется исключительно поведением радиационных дефектов и их комплексов. Влияние фосфора, введенного в процессе трансмутационного легирования, учитывается (на наш взгляд, без достаточного экспериментального обоснования) разве лишь на окончательной высокотемпературной стадии, предшествующей полному отжигу. Только в некоторых работах, например [7], высказываются предположения об определяющем влиянии комплексов атом фосфора—дефект на электрическую проводимость НТЛ кристаллов на всех стадиях термообработки.

Мы провели ряд экспериментальных исследований по облучению и отжигу кристаллов кремния с целью выяснения физического механизма, определяющего зависимость удельной электрической проводимости (концентрации свободных носителей заряда) от температуры изохронного отжига, и объяснения температурного хода кривых изохронного отжига НТЛ кристаллов кремния.

Кремниевые слитки облучались в бериллиевом отражателе при ~ 60 °С в потоке нейтронов с кадмиевым отношением 20. Отжиг кристаллов после облучения проводился в нагревательной печи в воздушной среде. Использовалось естественное охлаждение образцов путем их извлечения из зоны нагрева. Продолжительность отжига в наших экспериментах составляла 50-60 мин.

если специально не оговорено ее другое значение. В образцах после отжига холловским методом исследовались тип и величина концентрации свободных носителей заряда, а при необходимости и ее температурная зависимость в диапазоне 100–300 К. Для каждой температуры отжига изготавливался из соответствующего слитка отдельный образец, так как было замечено, что в области температурного отжига, где электрофизические характеристики кристаллов определяются в основном электрически активными дефектными центрами, использование повторного отжига приводит к зависимости результатов от предыдущего отжига и количества повторных циклов.

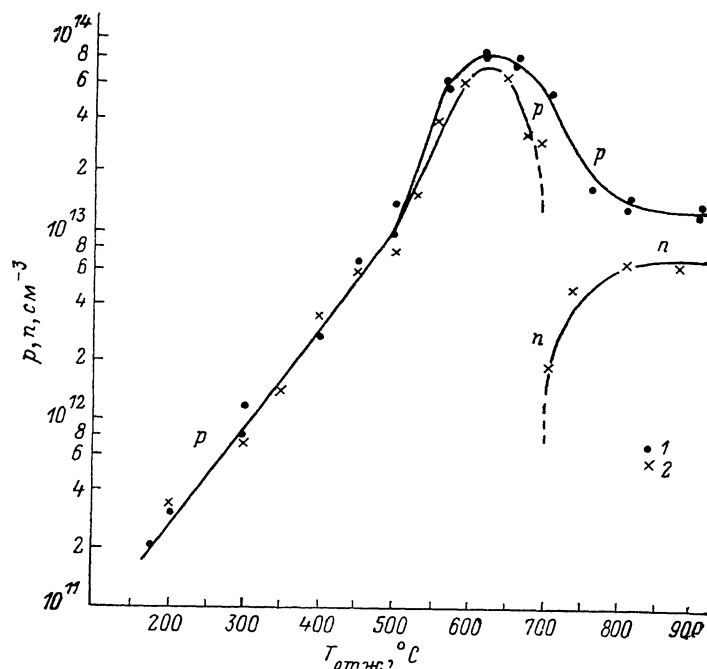


Рис. 1. Зависимость концентрации свободных носителей заряда от температуры отжига кристаллов, облученных быстрыми нейтронами.

$\Phi_6 = 10^{16}$ н/см²; 1, 2 — кристаллы 1, 2 соответственно.

Эксперимент 1. Было облучено два слитка кремния, выращенных методом бестигельной зонной плавки, легированных в процессе выращивания бором (кристалл 1) и фосфором (кристалл 2). Удельное электрическое сопротивление ρ исходных кристаллов составляло ~ 1 кОм·см. Кристаллы облучались в кадмиевом пенале, что практически исключало их трансмутационное легирование фосфором, но сохраняло неизменным вклад быстрых нейтронов в процесс дефектообразования. Флюенс быстрых нейтронов Φ_6 для этой серии кристаллов был равным 10^{16} н/см².

Результаты исследования, полученные в эксперименте I, приведены на рис. 1. Образцы, изготовленные из кристалла 1, имеют дырочную проводимость во всем температурном диапазоне отжига, а концентрация дырок вплоть до $T_{отж} \approx 800$ °C определяется акцепторными центрами, возникающими вследствие облучения кремния быстрыми нейтронами и отжига. Результаты, полученные для кристалла 2, в основном отличаются лишь изменением типа проводимости при $T_{отж} \approx 680$ °C, что объясняется наличием фосфора в исходном кристалле. В обоих кристаллах наблюдается практически монотонный рост концентрации дырок, достигающий максимума при $T_{отж} \approx 600$ °C. Это область отрицательного отжига, сопровождающегося увеличением концентрации дефектов акцепторного типа при повышении температуры отжига. При $T_{отж} > 600$ °C наблюдаются снижение концентрации дырок с повышением температуры и изменение типа проводимости в кристалле 2. Полный отжиг наступает при $T_{отж} \approx \approx 800$ °C, после чего значения концентрации свободных носителей зарядов

определяются исходными концентрациями бора и фосфора. Таким образом, для высокоомных кристаллов, какие обычно и используются в технологии нейтронного легирования, тип легирующей примеси исходных кристаллов кремния оказывает, очевидно, незначительное влияние на проводимость и характер отжига дефектных центров, введенных при облучении быстрыми нейтронами. Это влияние обнаруживается лишь $p \rightarrow n$ -конверсией, наступающей в высокотемпературной области отжига при использовании исходных кри-

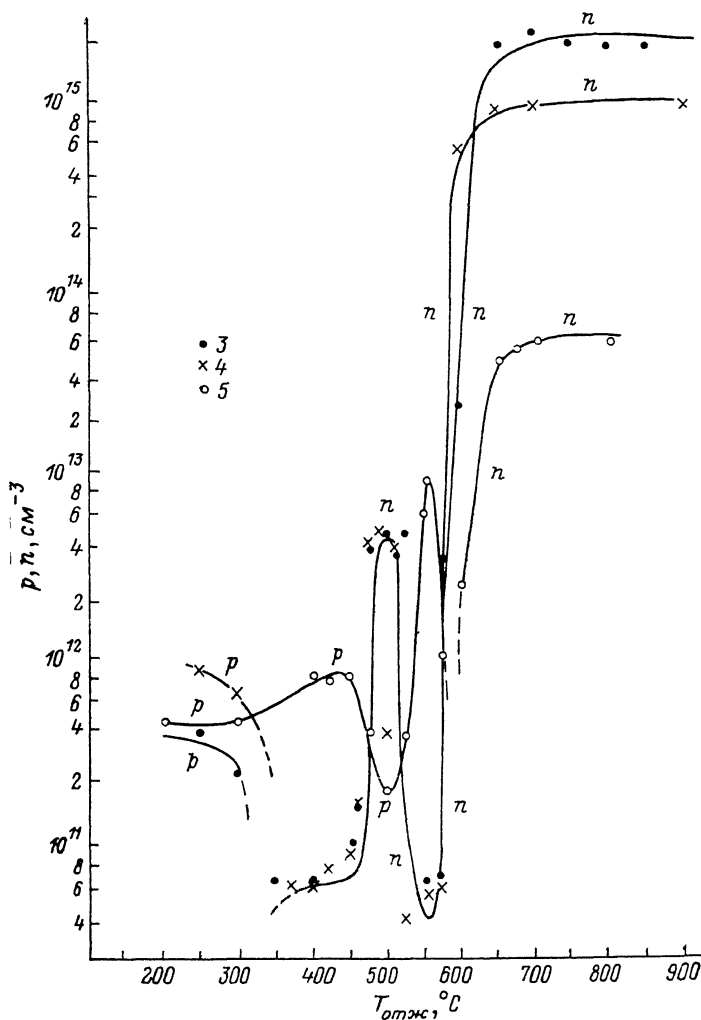


Рис. 2. Зависимость концентрации свободных носителей заряда от температуры отжига НТЛ кристаллов.

Φ_T , н/см²: 3 — 10^{19} , 4 — $5 \cdot 10^{18}$, 5 — $2 \cdot 10^{17}$; 3—5 — кристаллы 3—5 соответственно. Кадмиевое отношение для всех кристаллов 20.

сталлов n -типа проводимости. Для этой серии кристаллов мы провели исследование влияния продолжительности отжига на величину концентрации дырок, которое показало, что в пределах продолжительности отжига 0.5—5 ч концентрация дырок незначительно зависит от длительности отжига.

Эксперимент 11. Было облучено два монокристаллических слитка кремния: кристалл 3 n -типа проводимости, выращенный методом Чохральского, с исходным значением удельного сопротивления 30 Ом·см и кристалл 4 p -типа проводимости, выращенный методом бестигельной зонной плавки, с исходным удельным сопротивлением 300 Ом·см. Кристаллы облучались полным спектром реакторных нейтронов (без кадмиевого пенала). Флюенс тепловых нейтронов Φ_T составил 10^{19} и $5 \cdot 10^{18}$ н/см² для кристаллов 3 и 4 соответственно и был вы-

бран более высоким для кристалла 3 с целью снижения влияния исходного фосфора на параметры легирования. Кристаллы 3 и 4 обнаруживают (рис. 2) неожиданно сходные зависимости концентрации свободных носителей заряда от температуры отжига, свидетельствующие о том, что примесный технологический фон (несомненно, различающийся для кристаллов 3 и 4, выраженных различными методами) оказывает несущественное влияние на ход этой зависимости. В отличие от предыдущего случая кристаллы этой серии имеют дырочную проводимость лишь при $T_{отж} < 300^\circ\text{C}$, в дальнейшем наступает конверсия типа проводимости и наблюдается сложная немонотонная зависимость концентрации электронов от температуры отжига, очевидно, подтверждающая двухстадийный характер перехода фосфора в узельное положение, о котором сообщалось в работах [8, 9], где исследовался этот процесс для условия облучения с кадмиевым числом $\sim 10^3$ и указаны две температурные стадии перехода фосфора в узельное положение: $150 \div 250^\circ\text{C}$ при освобождении фосфора из E -центров и $350 \div 500^\circ\text{C}$ при переходе междуузлие—узел. Естественно предположить, что акцепторы дефектного происхождения, исследованные в первой серии кристаллов, облучавшихся в кадмиевом пенале, имеются и в кристаллах 3, 4. Тогда характер кривых отжига этих кристаллов сравнительно просто объясняется в рамках простой модели аддитивного существования доноров (в качестве которых выступают атомы трансмутационного фосфора) и акцепторов (в качестве которых выступают электрически активные дефекты, исследованные в эксперименте I). В этом предположении тип проводимости и концентрация свободных носителей заряда (следовательно, и весь ход кривых отжига) в НТЛ кристаллах определяются следующими факторами: 1) концентрацией и темпом роста акцепторов дефектного происхождения; 2) концентрацией узельного фосфора и темпом перехода фосфора в узлы решетки; 3) разностной концентрацией узельного фосфора и акцепторов дефектного происхождения; 4) концентрацией доноров (акцепторов) в исходных кристаллах при небольших дозах облучения; 5) насыщением концентрации радиационных дефектов при повышении флюенса нейтронов [10].

В таком случае спад концентрации дырок при $T_{отж} < 300^\circ\text{C}$ объясняется более высоким темпом роста концентрации атомов узельного фосфора, конверсия типа проводимости — повышением концентрации узельного фосфора (на второй стадии его перехода в узлы решетки), наблюдаемым вплоть до 500°C . Снижение концентрации электронов в области $T_{отж} > 500^\circ\text{C}$ связано с окончанием второй стадии перехода фосфора в узлы при дальнейшем росте концентрации акцепторов-дефектов. Быстрый рост концентрации электронов на последней стадии отжига объясняется замедлением темпа роста концентрации акцепторов дефектного происхождения и ее снижением при $T_{отж} > 600^\circ\text{C}$ (рис. 1). В конце этой стадии отжига при $T \approx 700^\circ\text{C}$ получаем расчетные значения концентрации электронов, определяемые выбранным флюенсом тепловых нейтронов. Отметим, что в диапазоне $500 < T_{отж} < 580^\circ\text{C}$ в части исследованных образцов наблюдалась $n \rightarrow p$ -конверсия, неизбежно в дальнейшем сменяющаяся $p \rightarrow n$ -конверсией с последующим ростом концентрации электронов при $T_{отж} > 580^\circ\text{C}$. Такая сменяющаяся $n \rightarrow p \rightarrow n$ -конверсия связана с высокой степенью компенсации проводимости в этом температурном диапазоне.

Эксперимент III. В этом случае монокристалл 5 кремния p -типа, выращенный в бестигельном процессе с исходным значением $\rho \approx 2 \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, также облучался без кадмиевого пенала. Флюенс тепловых нейтронов был равным $2 \cdot 10^{17} \text{ н/см}^2$ и выбирался намного меньшим потока нейтронов в предыдущем случае с целью исключения эффекта насыщения радиационных дефектов [10], проявившегося в эксперименте II, и обеспечения в кристалле 5 дырочной проводимости в возможно широком диапазоне изохронного отжига. Сравнивая кривые отжига кристаллов 5 (рис. 2) и 3, 4, убеждаемся в том, что, как и следовало ожидать, кривая 5 является «зеркальным отражением» кривых 3, 4 относительно горизонтальной оси, что связано с преднамеренным изменением характера компенсации. Узельные атомы фосфора выступают здесь в качестве компенсирующей примеси, а тип проводимости вплоть до $T_{отж} \approx 600^\circ\text{C}$ определяется акцепторными дефектами. Объяснение участков роста и спада кон-

концентрации дырок в узлы, рост концентрации при $500 < T_{отж} < 550$ °С — замедлением процесса активации фосфора, спад концентрации дырок и конверсия типа проводимости при $T_{отж} > 550$ °С — замедлением темпа роста концентрации дефектов акцепторного типа и ее снижением при $T_{отж} > 600$ °С.

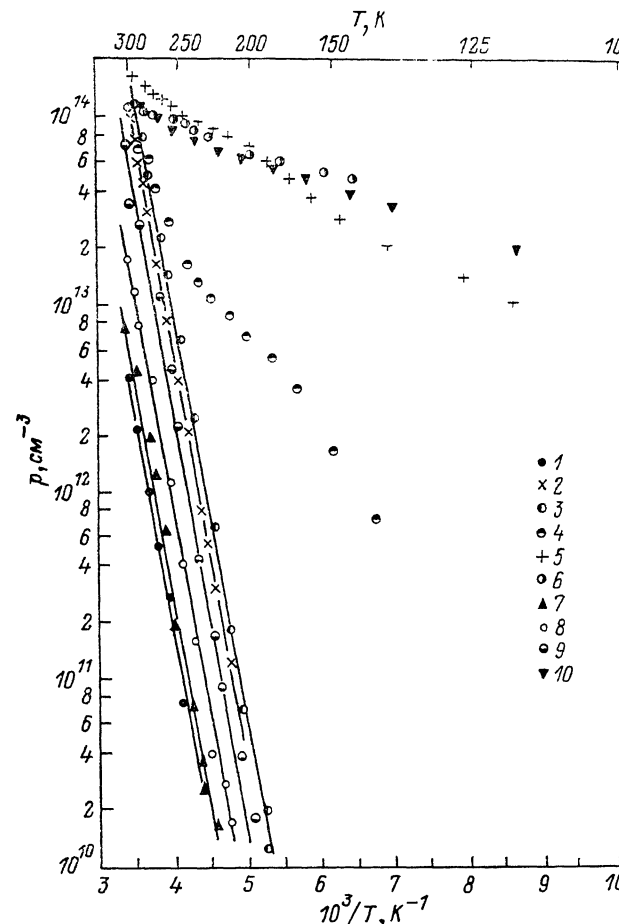


Рис. 3. Температурная зависимость концентрации свободных носителей заряда кристаллов, облученных быстрыми нейтронами.

1—6 — кристалл 1; $T_{отж}$, °С: 1 — 400, 2 — 580, 3 — 600, 4 — 605, 5 — 610, 6 — 650; 7—10 — кристалл 2; $T_{отж}$, °С: 7 — 500, 8 — 525, 9 — 600, 10 — 625.

Исследование температурной зависимости концентрации свободных носителей заряда для образцов, отжигавшихся при различных температурах, позволило определить область существования акцепторных дефектов облучения, их энергетический уровень и дополнительно подтвердить справедливость предложенной модели. Эти исследования показали, что для образцов, облучавшихся только быстрыми нейтронами (рис. 3), наклон температурной зависимости концентрации дырок при $T_{отж} \leq 600$ °С определяется глубокими акцепторными уровнями $E_v + 0.45$ эВ, образующимися в результате облучения быстрыми нейтронами и последующего отжига. Концентрация дырок в образцах, прошедших отжиг при $T_{отж} \leq 600$ °С, изменяется на 4 порядка в диапазоне измерений 300–190 К без изменения наклона ее температурной зависимости, что говорит о том, что уровень $E_v + 0.45$ эВ полностью определяет электрическую проводимость кристаллов, облучавшихся только быстрыми нейтронами, а акцепторные уровни с меньшей энергией ионизации либо присутствуют в незначительном количестве ($\sim 10^{10}$ см⁻³), либо полностью скомпенсированы. При повышении тем-

пературы отжига наклон $E_p + 0.45$ эВ исчезает. Любопытно, что при этом практически не обнаруживается стадии отжига уровня $E_p + 0.45$ эВ. Можно указать лишь на поразительно узкий температурный диапазон $600 < T_{отж} < 610$ °С (рис. 3), в котором исчезает (уменьшается) наклон $E_p + 0.45$ эВ. Очевидно, глубокие акцепторные уровни $E_p + 0.45$ эВ превращаются здесь в новые (или в несколько новых) уровни акцепторного типа, энергетическое положение которых мы не определили.

Уровень $E_p + 0.45$ эВ наблюдается при $T_{отж} < 600$ °С и в НТЛ кристаллах, облучавшихся тепловыми и сопутствующими быстрыми нейтронами (рис. 4). Он существует как в кристалле 5, имеющем дырочную проводимость, так и в кристалле 3, имеющем электронную проводимость, данный уровень в котором тем не менее наблюдается вследствие его глубокого залегания и сильной компенсации проводимости акцепторами с энергетическим уровнем $E_p + 0.45$ эВ.

Таким образом, результаты исследования температурной зависимости концентрации свободных носителей заряда свидетельствуют о справедливости высказанного выше предположения о существовании дефектов акцепторного типа с энергетическим уровнем $E_p + 0.45$ эВ (и, очевидно, более мелких акцепторных уровней, возникающих при $T_{отж} > 600$ °С) во всех кристаллах. Вопрос

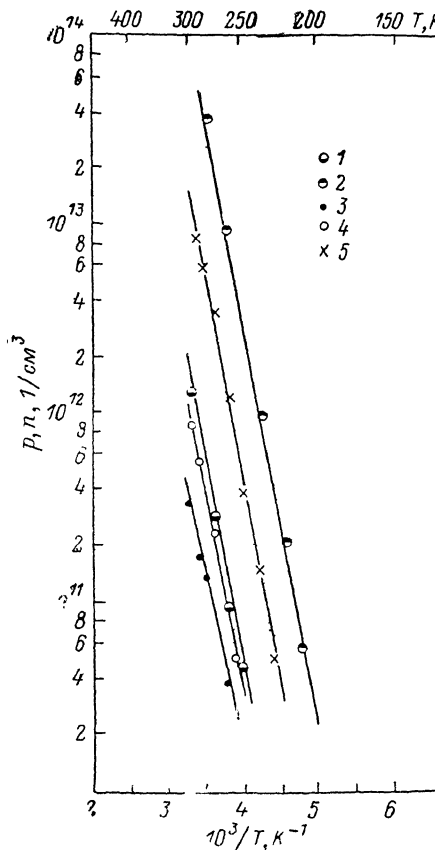


Рис. 4. Температурная зависимость концентрации свободных носителей заряда НТЛ кристаллов.

1, 2 — кристалл 3 n-типа, 3—5 — кристалл 5 p-типа; $T_{отж}$, °С: 1 — 525, 2 — 575, 3 — 300, 4 — 400, 5 — 555.

лишь в том, являются ли они (в зависимости от режима облучения и термообработки) основной дефектной примесью, определяющей электрическую проводимость, как в эксперименте I, компенсируют ли они доноры, как в эксперименте II, где проводимость в конечном счете определяется концентрацией узельного фосфора, или сами частично скомпенсированы атомами узельного фосфора при $T_{отж} < 600$ °С, как в эксперименте III.

Л и т е р а т у р а

- [1] Харченко В. А., Соловьев С. П. — ФТП, 1971, т. 5, в. 8, с. 1641—1643.
- [2] Мордкович В. Н., Соловьев С. П., Темпер Э. М., Харченко В. А. — ФТП, 1974, т. 8, в. 1, с. 210—213.
- [3] Akulovich N. J., Petrov V. V., Utenko V. J. — Phys. St. Sol. (a), 1982, v. 71, N 1, p. K63—K67.
- [4] Глэрон П., Миз Дж. — В кн.: Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников. Серия НФТТ, 1982, в. 11, с. 169—184.
- [5] Бабицкий Ю. М., Воронов И. Н., Гринштейн П. И., Мороховец М. А. — ФТП, 1982, т. 16, в. 5, с. 931—933.
- [6] Балыга Э., Эвуэрей А. — В кн.: Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников. Серия НФТТ, 1982, в. 11, с. 185—197.
- [7] Колесник Л. И., Лейферов Б. М. — ФТП, 1984, т. 18, в. 10, с. 1816—1818.
- [8] Акулович Н. И., Максименко В. М., Утенко В. И. — ФТП, 1983, т. 17, в. 2, с. 366—367.
- [9] Бабицкий Ю. М., Гринштейн П. М., Горнов М. Г., Гучетль Р. И. — ФТП, 1982, т. 16, в. 3, с. 530—533.
- [10] Антоненко А. Х., Двуреченский А. В., Смирнов Л. С., Харченко В. А. — ФТП, 1982, т. 16, в. 11, с. 2018—2021.