

Диффузионное насыщение примесью олова нелегированного аморфного гидрированного кремния

© А.Н. Кабалдин, В.Б. Неймаш, В.М. Цмоць, В.С. Штым

Институт физики Национальной академии наук Украины,
252650 Киев, Украина

(Получена 10 июня 1997 г. Принята к печати 28 августа 1997 г.)

Изучено влияние радиационных дефектов на полевые и температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристаллического Si. Обнаружена нелинейная зависимость магнитной восприимчивости облученного Si от магнитного поля, которая объясняется магнитным упорядочением А-центров, и сделан вывод о существовании скоплений этих центров с локальной концентрацией порядка 10^{21} см^{-3} . Предложено объяснение "диффузионного парадокса" в образовании кислородосодержащих термодоноров, основанное на учете микронеоднородностей пространственного распределения термодоноров и межузельного кислорода в Si.

Введение

Межузельный кислород O_i является основной остаточной технологической примесью в промышленном Si, одна из особенностей поведения которой состоит в пространственно неоднородном распределении в кристаллах. Благодаря успехам технологии в последнее время получены кристаллы Si, макроскопическая неоднородность которых по распределению O_i в масштабе $(10^{-1}-1) \text{ см}$ не превышает 10% [1]. В то же время по мере миниатюризации элементов твердотельной электроники становится актуальным контроль микронеоднородностей распределения O_i с размерами в единицы и десятые доли микрона, косвенным проявлением которых являются скопления кислородосодержащих термодоноров (ТД) [2,3]. Однако вопрос об однозначности корреляции между микроскоплениями ТД и микронеоднородностями в распределении кислорода в исходном материале остается открытым. Это обусловлено тем, что окончательно не выяснены природа и механизм образования ТД. В частности, не объяснен так называемый "диффузионный парадокс" ТД: противоречие между значением коэффициента диффузии O_i , рассчитанным из кинетики генерации ТД, рассматриваемых как однородно распределенные по кристаллу комплексы SiO_n , и значительно меньшим его значением, получаемым из прямых экспериментов [4]. Если найдет подтверждение хотя бы одна из моделей ускоренной низкотемпературной диффузии O_i в Si [5-7], то существование скоплений ТД нельзя будет однозначно связать с наличием неоднородностей в распределении O_i в исходном Si. Поэтому целью настоящей работы является попытка выявить микроскопления кислородосодержащих дефектов, образование которых не требует диффузии O_i . В качестве таковых могут рассматриваться вторичные радиационные дефекты с участием атомов кислорода.

Методика эксперимента

В эксперименте использовались образцы промышленного Si марок КЭФ-0.3, КЭФ-1 и КЭФ-45 (Si, легированный фосфором, с указанными цифрами величинами

удельного сопротивления в $\text{Ом} \cdot \text{см}$) с исходными параметрами приведенными в таблице, где указаны концентрации: n_{300} — электронов при $T = 300 \text{ К}$, N_O — примеси кислорода, N_C — примеси углерода.

№ образца	Материал	$n_{300}, \text{см}^{-3}$	$N_O, \text{см}^{-3}$	$N_C, \text{см}^{-3}$
1	КЭФ-0.3	$1.5 \cdot 10^{16}$	$9 \cdot 10^{17}$	$< 5 \cdot 10^{16}$
2	КЭФ-1	$5 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{18}$	$< 5 \cdot 10^{16}$
3	КЭФ-45	$7 \cdot 10^{13}$	$8 \cdot 10^{17}$	$< 5 \cdot 10^{16}$

Для введения радиационных дефектов (РД) образцы облучались электронами с энергией 3.5 МэВ при $T < 80^\circ \text{C}$ в интервале флюенсов $\Phi_e = (10^{16} - 5 \cdot 10^{16}) \text{ см}^{-2}$. Контроль за накоплением вторичных радиационных дефектов (ВРД) осуществлялся по температурным зависимостям коэффициента Холла в диапазоне $(80-300) \text{ К}$. На облученных и контрольных образцах определялись полевые и температурные зависимости магнитной восприимчивости (МВ) с помощью методики измерения статической МВ, описанной в [8]. Относительная погрешность измерений не превышала 3%, чувствительность составляла $3 \cdot 10^{15} \mu\text{В}$. Измерялась полная МВ, которую в дальнейшем будем обозначать χ .

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1, а приведены зависимости χ от напряженности магнитного поля H для исходных образцов кремния (см. таблицу) при 300 и 80 К. Видно, что при этих температурах χ не зависит от H , совпадает для всех рассматриваемых материалов и по порядку величины соответствует значениям, характерным для МВ кристаллической решетки Si χ_L .

На рис. 1, б приведены зависимости $\chi(H)$ для облученных образцов ($\Phi_e = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Видно, что облучение не влияет на зависимость $\chi(H)$ при 300 К, но изменяет ее в образцах КЭФ-0.3 и КЭФ-1 при 80 К. В этом случае,

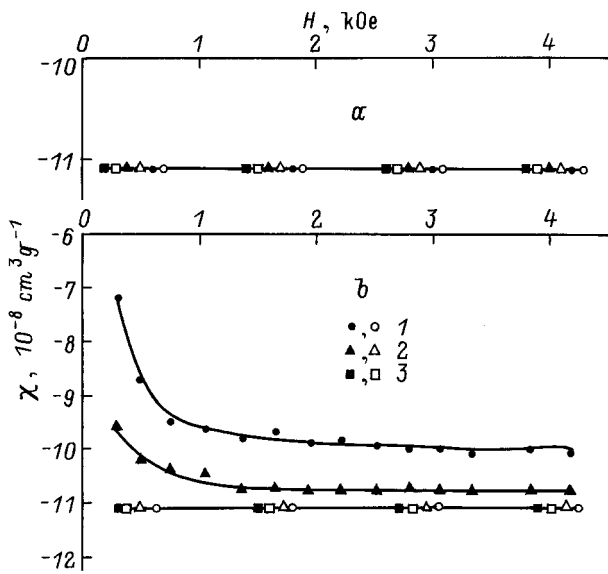


Рис. 1. Полевые зависимости магнитной восприимчивости χ для образцов: *a* — исходных, *b* — облученных при $\Phi_e = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; марки Si: 1 — КЭФ-0.3, 2 — КЭФ-1, 3 — КЭФ-45. Результаты измерения при $T = 80 \text{ К}$ показаны светлыми значками, при $T = 300 \text{ К}$ — темными.

во-первых, появляется нелинейность зависимости $\chi(H)$, во-вторых, диамагнетизм образцов в области насыщения зависимостей $\chi(H)$ при $H = 4 \text{ кЭ}$ уменьшается. Обозначим через χ_p парамагнитную составляющую, ответственную за уменьшение диамагнетизма облученных образцов, а через χ_{or} — составляющую МВ, обусловленную магнитным упорядочением и ответственную за появление зависимости $\chi(H)$. В принятых обозначениях экспериментально измеренные значения $\chi(H)$ являются суммой 3 слагаемых:

$$\chi(H) = \chi_L + \chi_p + \chi_{or}(H).$$

Величина χ_p для каждого из исследованных образцов определялась как разность

$$\chi_p = \chi(4 \text{ кЭ}) - \chi_L,$$

и соответственно

$$\chi_{or} = \chi(H) - \chi(4 \text{ кЭ}).$$

Значения величин χ_p и

$$\chi_{or}(0.3) \equiv \chi(0.3) - \chi(4 \text{ кЭ})$$

для каждого из образцов коррелируют с исходной концентрацией свободных носителей тока.

На рис. 2 приведены аналогичные зависимости для образцов КЭФ-0.3, облученных различными флюенсами: $\Phi_e = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (1, 2), $\Phi_e = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (3, 4). Видно, что значения χ_p и $\chi_{or}(0.3)$ коррелируют с величиной потока облучения, т.е. с концентрацией радиационных дефектов.

Для определения типа РД, ответственных за изменение МВ после облучения, мы проводили изохронный отжиг исследуемых образцов. Оказалось, что при отжиге *E*-центров в интервале температур (120–150)°С происходит увеличение параметра $\chi_{or}(0.3)$ приблизительно на 30%, а параметр χ_p остается неизменным. При этом из кривых зависимостей $n(1/T)$ можно видеть, что происходит отрицательный отжиг *A*-центров с почти двукратным ростом их концентрации N_A . При отжиге *A*-центров в интервале (330–370)°С величины как χ_p , так и $\chi_{or}(0.3)$ уменьшаются до нуля.

Полученные результаты возможно интерпретировать следующим образом. Возникновение парамагнитной составляющей χ_p можно объяснить парамагнетизмом неспаренных электронов, находящихся на глубоких уровнях *A*- и *E*-центров с энергиями $E_c = 0.17 \text{ эВ}$ и $E_c = 0.44 \text{ эВ}$ соответственно. Температурная зависимость параметра χ_p в этом случае объясняется законом Кюри–Вейсса и вымораживанием электронов на уровень *A*-центров при понижении температуры от 300 до 80 К. Зависимость величины χ_p от удельного сопротивления исходных материалов (рис. 1, *b*), по-видимому, обусловлена степенью заполнения электронами уровней *A*- и *E*-центров при 80 К. Так, в образце 3 (см. таблицу) концентрация свободных носителей, определяемая примесью фосфора, слишком мала для того, чтобы перезарядить достаточное для чувствительности используемой нами аппаратуры количество РД. Поэтому в образце 3 $\chi_p = 0$, в то время как в образце 2 $\chi_p = 0.3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$, а в образце 1 $\chi_p = 1.1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$. То, что параметр χ_p при отжиге *E*-центров (сопровождающемся ростом N_A) не изменяется, по-видимому, означает перекачку спинов из *E*-центров на *A*-центры, т.е. вакансии *V*, освобождающиеся при отжиге *E*-центров, в основном захватываются атомами O_i , приводя к образованию *A*-центров. В результате этого суммарный парамагнетизм остается неизменным.

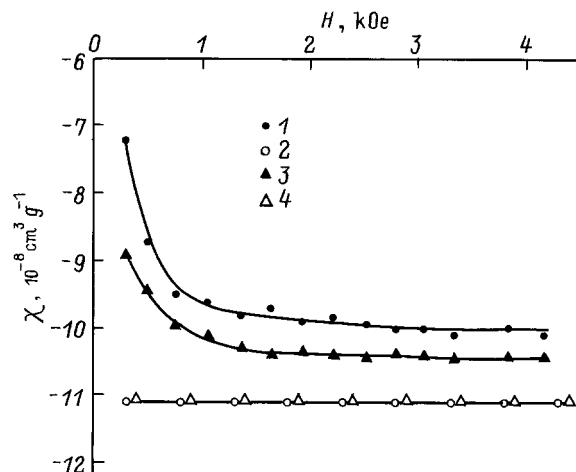


Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости χ от напряженности магнитного поля H образцов КЭФ-0.3, облученных флюенсами $\Phi_e, 10^{16} \text{ см}^{-2}$: 1, 2 — 5, 3, 4 — 3. Светлые и темные значки означают то же, что и на рис. 1.

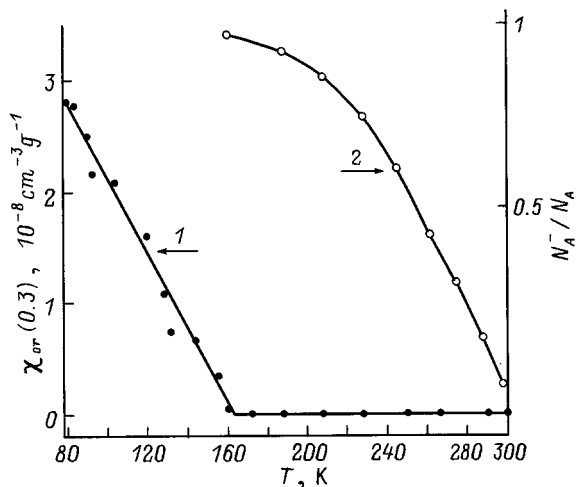


Рис. 3. Температурные зависимости параметра $\chi_{or}(0.3)$ (кривая 1) и степени электронного заполнения уровня А-центров N_A^- / N_A (кривая 2) в облученном Si марки КЭФ-0.3.

Как видно из рис. 1, *b* и 2, полевые зависимости $\chi(H)$ имеют вид, характерный для ферромагнетиков и других материалов с магнитным упорядочением кооперативного типа [9]. Величина $\chi_{or}(0.3)$ характеризует собой степень этого упорядочения. Поэтому корреляция этого параметра с отжигом А-центров, с накоплением А-центров при облучении и со степенью электронного заполнения энергетических уровней А-центров (в зависимости от температуры и удельного сопротивления материала) является, на наш взгляд, достаточным доказательством ответственности за указанное упорядочение именно А-центров.

На рис. 3 приведены температурные зависимости параметра $\chi_{or}(0.3)$ (кривая 1) и степени заполнения электроны уровня А-центра (кривая 2) в облученном образце КЭФ-0.3. Видно, что зависимость МВ от температуры возникает при $T < 160$ К, когда большая часть электронов уже выморожена на А-центры с энергией $E_c - 0.17$ эВ, т.е. наличие электронов на А-центрах является необходимым, но недостаточным условием их магнитного упорядочения. Видимо, существует некоторая критическая температура, выше которой упорядочения А-центров не наступает.

Измерить достаточно точно температурную зависимость параметра χ_p и определить ее соответствие закону Кюри–Вейсса не удалось из-за недостаточной чувствительности использованной экспериментальной установки.

Основным результатом представленной экспериментальной работы является обнаружение в облученном Si нелинейности полевой зависимости МВ, коррелирующей с концентрацией и зарядовым состоянием А-центров. Как уже отмечалось, нелинейность зависимости $\chi(H)$ в области слабых полей является характерным признаком магнитного упорядочения кооперативного типа. Согласно [9], кооперативное магнитное состояние является

следствием обменного взаимодействия. В свою очередь обменные взаимодействия подразделяются на два класса.

1. Прямой (или контактный) обмен, осуществляющийся между магнитными моментами ионов, расстояние между которыми достаточно мало для того, чтобы происходило перекрывание их волновых функций.

2. Непрямой (или косвенный) обмен, связывающий магнитные моменты, расположенные на относительно больших расстояниях друг от друга. Осуществляется через посредников, которыми могут служить делокализованные электроны или немагнитные ионы в решетке.

Для объяснения результатов нашего эксперимента наиболее применима гипотеза магнитного упорядочения в результате прямого обменного взаимодействия. Это обусловлено тем, что концентрация примесных атомов ($N_p \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$), которые могут служить в решетке Si немагнитными ионами, а также концентрация электронов проводимости ($n_{300} \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$), имеющих даже в образце КЭФ-0.3, недостаточны для осуществления непрямого обменного взаимодействия [10].

Различают следующие основные типы магнитного упорядочения, которые осуществляются с помощью прямого обменного взаимодействия [9]: а) ферромагнетизм, б) антиферромагнетизм, в) ферримагнетизм, г) метамгнетизм, д) суперпарамагнетизм, е) асперомагнетизм, ж) гелиемагнетизм, з) сперимагнетизм.

Анализ вышеуказанных механизмов магнитного упорядочения, а также сопоставление характерных для них полевых и температурных зависимостей МВ с экспериментально полученными зависимостями свидетельствуют, что для объяснения результатов нашего эксперимента наиболее применим механизм асперомагнитного упорядочения А-центров в результате прямого обменного взаимодействия. Однако для установления между отдельными парамагнитными центрами взаимодействия такого вида необходимо частичное перекрытие их электронных волновых функций. Согласно [11], электронный уровень А-центра соответствует антисвязывающей орбитали замкнутых друг на друга оборванных связей Si–Si вакансионной части комплекса V–O. Поэтому радиус локализации электрона на этом уровне по порядку величины можно также считать равным постоянной решетки. В этом случае для перекрытия электронных облаков А-центров требуется концентрация N_A порядка 10^{21} см^{-3} . Концентрация же заряженных А-центров N_A определенная по холловским измерениям, не превышает 10^{16} см^{-3} . Это противоречие снимается, если предположить, что определенная часть А-центров находится в скоплениях, где их локальная концентрация достигает величины, необходимой для установления обменного взаимодействия. Эти скопления, по-видимому, "отслеживают" неоднородности распределения O_i в исходном Si-типа "кислородные облака" (термин, введенный в работах [12,13]).

Полученные результаты могут означать существование более мелких, но более "плотных" (концентрированных) кислородных облаков, чем те, которые косвенно детектируются методом малоуглового рассеяния

света [12]. Приведенные здесь результаты, на наш взгляд, позволяют положительно ответить на вопрос, поставленный в начале статьи, о существовании пространственной корреляции между микроскоплениями термодоноров и неоднородностями распределения O_i в исходном Si. Соответственно, с учетом данных [2,3] о наличии в Si микроскоплений ТД можно предложить и объяснение "диффузионного парадокса" ТД. Суть этого объяснения сводится к следующему. При достаточно высокой локальной концентрации атомов O_i в исходных кислородных облаках расстояние между ними может оказаться достаточным для образования термодонорных комплексов типа SiO_n , даже при малых значениях коэффициента диффузии O_i . Доля атомов O_i , находящихся в облаках, по оценкам из кинетики генерации ТД составляет не более 1–2% от общего содержания кислорода [14] и поэтому скопления этих атомов не проявляют себя в других экспериментах, в том числе и электрических. Однако именно они способны определять темп генерации ТД на начальных этапах. При расчетах же коэффициента диффузии O_i из кинетики генерации ТД наличие кислородных облаков не учитывается, что и может служить причиной возникновения указанного парадокса.

Предложенная трактовка справедлива при условии, что длина свободного пробега L_V радиационной вакансии соизмерима со средним расстоянием между кислородными облаками r . Действительно, описанное поведение МВ наблюдается уже при $N_A \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$, когда образование комплексов V–O определяется поведением менее численной компоненты. Мы использовали однородное облучение, поэтому при $L_V \ll r$ и $N_V \ll N_O$ (где N_V — суммарная концентрация вакансий при облучении) пространственная неоднородность в локализации А-центров не зависит от неоднородности локализации кислорода. Неоднородность распределения N_O скажется на локализации комплексов V–O (при таких флюенсах облучения, когда $N_V < N_O$) лишь при $L_V \geq r$. Из этого условия можно оценить концентрацию скоплений А-центров N_{agg} , используя соотношение $N_{agg} \sim r^{-3}$. В литературе нет единого мнения о величине параметра L_V . В частности, по оценкам работы [15] в тигельном Si $L_V \simeq (10^{-4} - 10^{-3}) \text{ см}$, и соответственно получаем $N_{agg} \simeq (10^9 - 10^{12}) \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, в работе получены следующие результаты.

1. Обнаружена нелинейная полевая зависимость магнитной восприимчивости (МВ) в облученном Si, что интерпретируется магнитным упорядочением А-центров асперомагнитного типа.

2. Анализ экспериментальных данных по МВ в облученном Si позволяет сделать вывод о существовании скоплений А-центров с локальной концентрацией $N_A \simeq 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

3. Предложено объяснение диффузионного парадокса при образовании термодоноров (ТД), основанное на учете микрон неоднородностей пространственной локализации ТД и атомов межзельного кислорода O_i в Si.

Авторы благодарят А.Н. Крайчинского за полезное обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] В.А. Ильчишин, В.Н. Степченков. Электрон. техн., сер. Материалы, № 2, 3 (1983).
- [2] В.Б. Неймаш, Т.Р. Саган, В.М. Цмоць, В.И. Шаховцов, В.С. Штым и др. ФТП, **25**, 1864 (1991).
- [3] А.Н. Кабалдин, В.Б. Неймаш, В.М. Цмоць, В.И. Шаховцов, А.В. Батунина и др. УФЖ, **38**, 34 (1993).
- [4] Y. Itoh, T. Nazaki. Jap. J. Appl. Phys., **24**, 279 (1985).
- [5] R.C. Newman, A.S. Oates, F.M. Livingston. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **16**, 667 (1983).
- [6] V. Pajot, H. Compain, J. Leroweille, B. Clerjard. Physika B + C, **117/118**, 110 (1983).
- [7] U. Gosele, T. Tan. Symp. Boston Mass. (Nov. 4, e.a. 1982) 153 (1983).
- [8] В.М. Цмоць, М.Ю. Войтусик, В.М. Мельник, В.С. Штым. Бюл. изобретений и открытий, № 185, 138 (1988).
- [9] К.М. Херд. УФН, **142**, 331 (1984).
- [10] З. Метфессель, Д. Маттис. В кн.: *Магнитные полупроводники* (М., Мир, 1072).
- [11] Л.И. Шпинар, И.И. Ясковец, М.И. Клиггер. ФТП, **24**, 1153 (1990).
- [12] В.В. Воронков, Г.И. Воронкова, Б.В. Зубов, В.П. Калинушкин, Е.А. Климанов и др. ФТП, **13**, 846 (1979).
- [13] В.В. Воронков, Г.И. Воронкова, В.П. Калинушкин, Т. Мурина, Т. Назаров и др. ФТП, **17**, 2137 (1983).
- [14] Д.И. Бринкевич, В.П. Маркевич, Л.И. Мури, В.В. Петров. ФТП, **26**, 682 (1992).
- [15] В.Л. Винецкий, Г.А. Холодарь. ФТП, **18**, 362 (1984).

Редактор Т.А. Полянская