

# Электрические свойства кремния, термообработанного при 530°C и облученного электронами

© В.Б. Неймаш, В.М. Сирацкий, А.Н. Крайчинский, Е.А. Пузенко

Институт физики Национальной академии наук Украины,  
252650 Киев, Украина

(Получена 16 декабря 1997 г. Принята к печати 17 февраля 1998 г.)

Методами емкостной спектроскопии глубоких уровней и эффекта Холла исследовано влияние термообработки при 530°C и последующего электронного облучения на электрические параметры монокристаллического кремния. Определено, что температура 530°C соответствует минимальной эффективности генерации кислородсодержащих термодоноров в интервале 500 ÷ 600°C. Показано, что термодфекты, образующиеся при 530°C (КТД-530), не влияют на образование основных типов вторичных радиационных дефектов при последующем электронном облучении. Установлено, что спектр уровней КТД-530 имеет сложный характер, изменяющийся с длительностью термообработки. Определены их основные характеристики. Аномально малое сечение захвата электронов на КТД-530 и отсутствие взаимодействия кислородсодержащих термодоноров с первичными радиационными дефектами объясняется эффектом экранирования их взаимодействия с подвижными зарядами вследствие неоднородного пространственного распределения кислородсодержащих термодоноров. Оценена локальная концентрация кислородсодержащих термодоноров в микронеоднородностях:  $10^{17} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

## Введение

Вопросу о влиянии термообработки (ТО) на свойства Si посвящено большое количество экспериментальных работ, основные результаты которых достаточно подробно отражены в обзорах [1,2]. Установлено, что основной причиной изменения большинства свойств тигельного Si при незакалочных видах ТО является распад пересыщенного твердого раствора примеси кислорода ( $O_i$ ) в Si. В результате этого образуется целый ряд кислородсодержащих дефектов весьма различных по размерам, концентрации, структуре и свойствам. Особое внимание уделяется исследованию электрически активных форм кислородсодержащих дефектов, так называемых кислородсодержащих термодоноров (КТД), которые наиболее эффективно образуются в температурных интервалах 350 ÷ 500 и 600 ÷ 800°C. Именно КТД обуславливают в большинстве случаев неоднородность и термическую нестабильность электрических параметров кристаллов Si. Этим определяется актуальность исследования КТД в прикладных целях для совершенствования технологии приборостроения на основе Si.

До настоящего времени не существует единого мнения о структуре и конкретном механизме формирования КТД. Одним из аспектов этих проблема является вопрос о сходстве и различии КТД, образующихся в двух вышеупомянутых температурных интервалах термообработки (КТД-1 и КТД-2 соответственно). В этом контексте представляют интерес исследования свойств дефектов, возникающих в Si при ТО в промежуточном интервале температур 500 ÷ 600°C, как переходных форм термодфектов от КТД-1 к КТД-2. В этом температурном диапазоне термообработки не отмечено интенсивного образования КТД, хотя кислород активно уходит из растворенного состояния. При этих температурах ТО большая часть образующихся в процессе распада

$O_i$ -дефектов является электрически нейтральными, что существенно затрудняет их изучение. Однако возможно получить информацию о их свойствах электрическими методами, изучая влияние данных дефектов на накопление электрически активных вторичных радиационных дефектов (РД).

## Объекты и методы исследования

Использовался промышленный Si марки КЭФ-45 со следующими исходными параметрами<sup>1</sup>: концентрация свободных электронов при 300 К  $n_e = (7-8) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , концентрация примеси кислорода в межузельном состоянии  $N_O = (8-9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , концентрация углерода во внедренном состоянии  $N_C < 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Все образцы вырезались из одного монокристалла.

Для генерации термодфектов проводилась термообработка на воздухе с точностью стабилизации температуры на уровне 2°C. Генерация радиационных дефектов производилась облучением электронами с энергией 3.5 МэВ и плотностью тока 0.2 мкА/см<sup>2</sup> в интервале доз  $10^{15} \div 10^{16} \text{ см}^{-2}$  при комнатной температуре. Контроль за накоплением электрически активных термо- и радиационных дефектов осуществлялся по температурным зависимостям эффекта Холла и методом емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS).

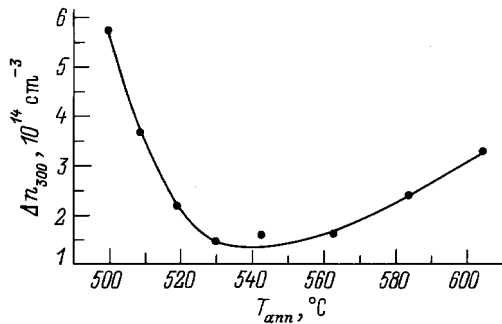
## Результаты эксперимента и их обсуждение

При изучении переходных состояний кислородных преципитатов между состояниями дефектов типа КТД-1 и КТД-2 особый интерес представляют дефекты, возни-

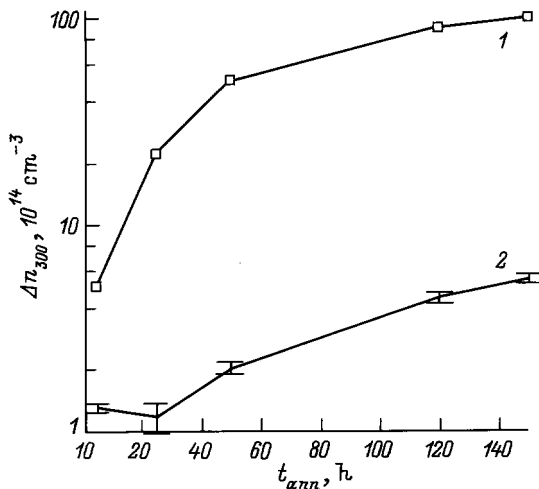
<sup>1</sup> Марка КЭФ-45 — кремний *n*-типа проводимости, легированный фосфором с удельным сопротивлением 45 Ом · см.

кающие при таких температурах термообработки (ТО), когда КТД-1 уже практически не генерируется, а КТД-2 образуются еще достаточно слабо. Для определения таких температур мы исследовали зависимость приращения концентрации свободных электронов при  $T = 300$  К  $\Delta n_{300} = n_i - n_0$  ( $n_0$  — концентрация электронов в исходном,  $n_i$  — в термообработанном Si) после 5-часовой ТО в интервале  $500 \div 600^\circ\text{C}$ . Полученные результаты приведены на рис. 1, где показана зависимость  $\Delta n_{300}$  от температуры изохронной термообработки. Видно, что минимум  $\Delta n_{300}$ , соответствующий минимальной темпу генерации КТД обоих видов, наблюдается при  $T = 530^\circ\text{C}$ . Далее мы исследовали образцы, термообработанные именно при этой температуре.

На рис. 2 представлена зависимость  $\Delta n$  от длительности ТО при  $530$  и  $450^\circ\text{C}$ . Видно, что во всем исследованном временном интервале темп генерации КТД при  $530^\circ\text{C}$ , ответственных за величину  $\Delta n$ , почти на порядок ниже, чем темп генерации КТД-1 при  $530^\circ\text{C}$  в этом же материале.



**Рис. 1.** Зависимость приращения концентрации свободных электронов при  $T = 300$  К  $\Delta n_{300}$  от температуры изохронной термообработки  $T_{ann}$ .



**Рис. 2.** Зависимости приращения концентрации свободных электронов от длительности термообработки  $t_{ann}$  при  $T_{ann}, ^\circ\text{C}$ : 1 —  $450$ , 2 —  $530$ .

Температурные зависимости концентрации свободных электронов в образцах, прошедших ТО при  $530^\circ\text{C}$ , имеют сложный характер и не описываются одно- или двухуровневой моделью дефектов. Это может означать наличие нескольких близко расположенных уровней дефектов в запрещенной зоне. Данные по эффекту Холла позволили определить из анализа низкотемпературной части зависимостей  $n(1/T)$  эффективную энергию ионизации КТД ( $E_i$ ), образующихся при  $530^\circ\text{C}$ . Результаты приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что энергия ионизации  $E_i$  монотонно уменьшается с увеличением длительности ТО при  $530^\circ\text{C}$ , что соответствует данным работ [3,4].

**Таблица 1.**

$t_{ann}, \text{ч}$	$E_i, \text{мэВ}$
5	39
25	26
150	23
300	22

Гораздо большие возможности для контроля электрических характеристик КТД предоставляет метод емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS). На рис. 3, 4 приведены характерные спектры DLTS тех же образцов, что использовались для измерения эффекта Холла. На спектре DLTS образцов, термообработанных в течение 5 ч при  $530^\circ\text{C}$  (рис. 3, а) различаются 3 пика. Всем им соответствует экспоненциальная релаксация сигнала DLTS, в том числе и низкотемпературному пику 1, который находится в температурном интервале, соответствующему перезарядке фосфора. Амплитуда пика 3 существенно изменяется от образца к образцу при том же режиме ТО. В образцах, термообработанных в течение 25 ч (рис. 3, б), сохраняются пики, присутствующие в предыдущем спектре. Наряду с этим в низкотемпературной части спектра появляется 2 новых пика (4 и 5). Пик 1 приобретает четко выраженную треугольную форму, характерную для пика фосфора. Амплитуда же пика 3 снова сильно зависит от выбора образца. Значительные изменения спектра DLTS наблюдаются после 150 ч ТО (рис. 4, а). Вместо отдельных пиков появляется новый широкий пик, образованный наложением по крайней мере 3 отдельных пиков. При этом амплитуда пика 2 заметно уменьшается при одновременном увеличении амплитуд пиков 4 и 5. По сравнению со спектром на рис. 3, б этот комбинированный пик несколько смещен в низкотемпературную область. Дальнейшая трансформация спектра после 300 ч ТО отображена на рис. 4, б. На спектре присутствуют пик фосфора и уширенный пик, еще больше смещенный в низкотемпературную область по сравнению с рис. 4, а. Сдвиг пика DLTS в сторону низких температур свидетельствует об уменьшении энергии ионизации центра, ответственного за возникновение этого пика. Из формы пика на рис. 4, б трудно определить количество исходных пиков DLTS, в

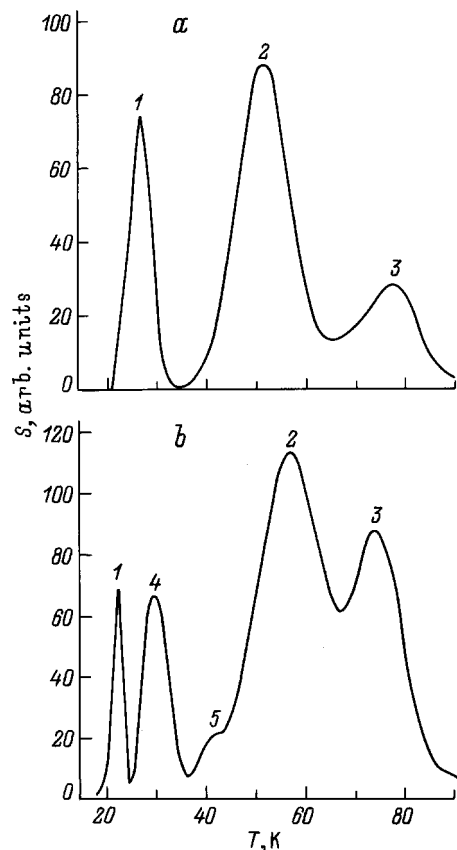


Рис. 3. Температурные зависимости амплитуды DLTS-сигнала для образца, термообработанного при 530°С в течение  $t_{ann}$ , ч:  $a$  — 5,  $b$  — 25.

результате наложения которых он образовался. Можно лишь отметить полное исчезновение компоненты, соответствующей пику 2 на рис. 3,  $a$ . Компьютерный анализ, как будет показано далее, позволяет описать данный спектр наложением 2 пиков. Необходимо отметить, что значительное колебание амплитуды пика 3 от образца к образцу, а также отсутствие очевидной корреляции его амплитуды с длительностью ТО не позволяют идентифицировать этот пик, как соответствующий какому-либо КТД.

Для определения энергии ионизации и сечения захвата носителей тока ( $\sigma$ ) центрами, соответствующими каждому конкретному пику DLTS, была использована специальная компьютерная программа разделения перекрывающихся пиков. В табл. 2 приведены результаты анализа приведенных выше экспериментальных данных с помощью этой программы.

Результаты расчетов могут рассматриваться как приближительные для значений  $E_i$  и как оценочные для величин  $\sigma_i$  по следующим причинам.

Во-первых, неэкспоненциальность релаксации сигнала DLTS, соответствующего некоторым пикам. Так, в случае фосфора неэкспоненциальность обусловлена значительной релаксацией проводимости. В образцах, термообра-

ботанных в течение 150 и 300 ч, это делает невозможными какие-либо расчеты параметров данного пика, так как концентрация КТД близка к концентрации мелкой примеси.

Во-вторых, на результаты анализа, возможно, влияет эффект Пула-Френкеля, так как речь идет о мелких донорных центрах. Однако сопоставление табл. 1 и 2 обнаруживает удовлетворительное совпадение значений  $E_i$ , определенных двумя разными методами. Это может свидетельствовать о незначительном влиянии упомянутых факторов. Пик 1 на спектрах DLTS, имеющий характерную треугольную форму, является пиком, соответствующим примеси фосфора. Поскольку мы применяли не токовую, а емкостную спектроскопию, этот пик изображен схематически. Однако сама возможность его наблюдения является качественным подтверждением существования уровней с энергией ионизации  $E_i < 0.044$  эВ. Характерно, что пики 4 и 5, а также пик 2 на рис. 4,  $a$ , имеющие энергии ионизации меньше, чем энергия ионизации фосфора, наблюдаются при более высоких температурах,

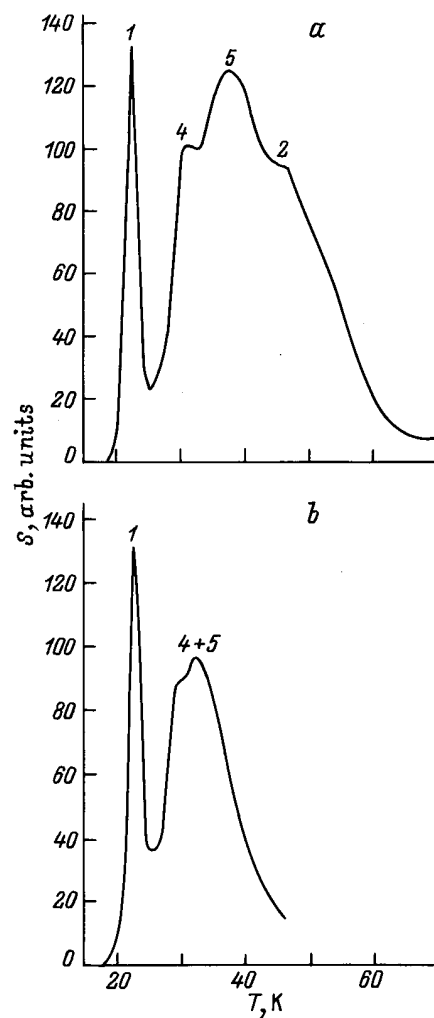


Рис. 4. Температурные зависимости амплитуды DLTS-сигнала для образца, термообработанного при 530°С в течение  $t_{ann}$ , ч:  $a$  — 150,  $b$  — 300.

Таблица 2.

$t_{амп}, ч$	$E_1, эВ$	$\sigma_1, см^{-2}$	$E_2, эВ$	$\sigma_2, см^{-2}$	$E_3, эВ$	$\sigma_3, см^{-2}$	$E_4, эВ$	$\sigma_4, см^{-2}$	$E_5, эВ$	$\sigma_5, см^{-2}$
5	0.042	$3.3 \cdot 10^{-12}$	0.05	$1.4 \cdot 10^{-18}$	0.083	$8.9 \cdot 10^{-18}$	–	–	–	–
25	0.047	$4.7 \cdot 10^{-12}$	0.058	$6.2 \cdot 10^{-18}$	0.087	$2.3 \cdot 10^{-17}$	0.033	$8.9 \cdot 10^{-17}$	0.039	$9.7 \cdot 10^{-19}$
150	–	–	0.03	$3.7 \cdot 10^{-20}$	–	–	0.019	$3.3 \cdot 10^{-19}$	0.022	$5 \cdot 10^{-20}$
300	–	–	–	–	–	–	0.018	$1.7 \cdot 10^{-19}$	0.019	$3.5 \cdot 10^{-20}$

чем пик фосфора. Это возможно благодаря тому, что сечение захвата электронов  $\sigma$ -центрами, соответствующими этим пикам, на несколько порядков меньше, чем сечение захвата атомами фосфора [5,6]. Такие значения  $\sigma$  характерны скорее для отталкивающих центров. Одним из возможных объяснений этого может быть сильно неоднородное пространственное распределение рассматриваемых центров. Действительно, сечение захвата электронов на положительно заряженный центр, согласно [7], можно представить в виде

$$\sigma = 4\pi r^3/3L, \quad (1)$$

где  $r = e^2Z/4\pi\epsilon\epsilon_0kT$  — радиус захвата,  $eZ$  — заряд центра,  $L$  — параметр, независящий от температуры. Если КТД находятся в скоплениях, где их локальная концентрация значительно выше, чем в среднем по объему, то это может привести к экранированию заряда дефектов, что скажется на их взаимодействии с подвижными зарядами. С учетом экранирования (при  $Z = 1$ ) величину  $r$  можно найти из выражения

$$e^2 \exp(-r/r_D)/4\pi\epsilon\epsilon_0r = kT, \quad (2)$$

где  $r_D$  — дебаевский радиус экранирования. Из соотношения (2) определялись значения радиуса захвата  $r$  при температурах, соответствующих пикам на спектрах DLTS, и подставлялись в выражение (1). Получены следующие значения сечения захвата  $\sigma$  в зависимости от величины локальной концентрации КТД в скоплении ( $N^*$ ), см. табл. 3. Из сравнения расчетных (табл. 3) и экспериментальных (табл. 2) данных видно, что совпадение достигается при локальной концентрации КТД  $N^* = 10^{17} \div 10^{19} см^{-3}$ , что согласуется с данными, полученными в работах [8,9].

Таблица 3.

$N^*, см^{-3}$	$\sigma, см^{-2}$
$10^{17}$	$5 \cdot 10^{-18}$
$10^{18}$	$6 \cdot 10^{-19}$
$10^{19}$	$4 \cdot 10^{-20}$
$10^{20}$	$3 \cdot 10^{-21}$

Таким образом, термообработка (ТО) при 530°C приводит к возникновению в запрещенной зоне Si по крайней мере четырех новых уровней. Их количество и концентрация изменяются с длительностью ТО. А именно, с ростом времени ТО концентрация образовавшихся вначале

более глубоких уровней уменьшается вплоть до полного исчезновения при одновременном возникновении более мелких уровней и возрастании их концентрации. По-видимому, это соответствует перестройке КТД подобной той, что наблюдается при 450°C [1,2]. Однако при 530°C эта перестройка носит более ярко выраженный характер.

Для выявления возможных свойств бистабильности исследуемых дефектов (КТД-530) мы изучили зависимость формы и амплитуды спектров DLTS от длительности импульса заполнения и условий охлаждения. Однако во всем диапазоне длительностей ТО при 530°C такого влияния не обнаружено.

Для изучения влияния термообработки на генерацию радиационных дефектов в Si те же образцы (после предварительной ТО при 530°C) подвергались облучению электронами. После этого опять записывались спектры DLTS и температурные зависимости концентрации свободных электронов. После облучения зарегистрированы уровни двух основных вторичных радиационных дефектов (РД): А-центра ( $E_c - 0.17$  эВ) и Е-центра ( $E_c - 0.44$  эВ). Анализ спектров DLTS показал, что облучение не влияет на параметры КТД при всех длительностях предварительной ТО при 530°C. В свою очередь параметры РД и скорость их генерации не зависят от длительности предварительной ТО и совпадают со значениями в контрольных (нетермообработанных) образцах. Получены следующие значения скоростей генерации А- и Е-центров:  $dN_A/d\Phi = (0.20 \pm 0.05) см^{-1}$  и, соответственно,  $dN_E/d\Phi = (0.05 \pm 0.01) см^{-1}$ . Скорости удаления носителей тока, определенные из холловских измерений при 300 и 100 К, тоже зависят от длительности предварительной ТО.

Этот результат аналогичен данным работы [10], где показано, что дефекты типа КТД-1 и КТД-2 значительно менее чувствительны в воздействию ионизирующего излучения, чем химические доноры и не влияют на накопление основных вторичных РД. Эти факты не являются тривиальными, так как означают отсутствие или необычайно слабое взаимодействие между отрицательно заряженной (в типичных условиях эксперимента) первичной радиационной вакансией и положительно заряженным КТД. Такое взаимодействие в случае химических доноров приводит к образованию Е-центра (комплекса "вакансия-донор"). Одним из возможных объяснений отсутствия может быть предположение, что основная часть КТД-530 сосредоточена в мелких, но очень плотных скоплениях [3]. Тогда при условии  $R \ll d \ll L$  ( $R$  — средний размер скоплений,  $L$  —

среднее расстояние между скоплениями,  $d$  — длина свободного пробега вакансий), указанное явление может быть обусловлено малой вероятностью встречи вакансий ( $V$ ) и КТД по сравнению с вероятностью захвата  $V$  на другие стоки. Альтернативным объяснением может служить экранирование КТД в микроскоплениях, способное существенно ослабить кулоновское взаимодействие КТД с  $V$ , подобно выше рассмотренному объяснению при интерпретации сечения захвата электронов на КТД-530. Однако в данном случае о роли экранирования можно говорить лишь в качественном смысле, так как не учтенным остается коррелированное распределение атомов  $O_i$  в микроскоплениях КТД и вокруг них. Микроскопления КТД, по-видимому, всегда погружены в "атмосферу" из атомов  $O_i$  из-за того, что являются результатом преципитации  $O_i$  в исходных микрофлуктуациях концентрации  $O_i$  — "кислородных облаках" [11]. Эта атмосфера может служить дополнительным препятствием для проникновения  $V$  в микроскопления КТД и, соответственно, для их взаимодействия.

## Заключение

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Минимум эффективности генерации кислородсодержащих термодоноров при изменении температуры термообработки  $T_{\text{ann}}$  наблюдается в области  $T_{\text{ann}} \simeq 530^\circ\text{C}$ , соответствующей переходу от доминирования дефектов типа КТД-1 (образующихся при  $T_{\text{ann}}$  в интервале  $350 \div 500^\circ\text{C}$ ) к доминированию дефектов КТД-2 ( $T_{\text{ann}} = 600 \div 800^\circ\text{C}$ ). Однако и при температуре  $T_{\text{ann}} = 530^\circ\text{C}$  происходит генерация КТД с начальной скоростью около  $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

2. При  $T_{\text{ann}} = 530^\circ\text{C}$  в Si образуются по крайней мере 4 донорных уровня дефектов КТД-530, концентрация и энергия ионизации которых зависят от длительности термообработки. При длительностях ТО от 5 до 300 ч энергия ионизации этих КТД изменяется в диапазоне от 0.05 до 0.018 эВ. Концентрация КТД-530 при ТО в течение  $t_{\text{ann}} = 300$  ч достигает  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ , однако не является предельной.

3. Сечение захвата электронов на КТД-530 на несколько порядков меньше, чем на химический донор (фосфор). Дефекты КТД-530 в отличие от донора Р не теряют электрической активности под воздействием электронного облучения и не влияют на генерацию вторичных радиационных дефектов. Оба этих факта могут служить свидетельством сильно неоднородного пространственного распределения КТД-530 (существования микрофлуктуаций концентрации КТД с локальной плотностью порядка  $10^{17} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), что приводит к значительному ослаблению взаимодействия КТД с подвижными зарядами вследствие экранирования.

4. Электрически нейтральные формы второй фазы кислорода, образующиеся при  $530^\circ\text{C}$ , не оказывают су-

щественного влияния на кинетику накопления основных вторичных радиационных дефектов вакансионного типа.

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

## Список литературы

- [1] A. Bourett. *Proc. 13<sup>th</sup> Int. Conf. on Defects in Semicond.*, ed. by L.C. Kimerling, J.M. Parsey, Jr. Warendale (1985); Warendale. Metallurg. Soc. AIME (1985) p. 129.
- [2] P. Wagner, J. Hage. *Appl. Phys. A*, **A49**, 123 (1989).
- [3] В.М. Бабич, Н.П. Баран, Ю.П. Доценко, Л.Т. Зотов, В.Б. Ковальчук. *ФТП*, **26**, 447 (1992).
- [4] K. Schmalz, P. Gaworzewski. *Phys. St. Sol. (a)*, **64**, 151 (1981).
- [5] Л.С. Берман, А.А. Лебедев. *Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках* (М., Наука, 1991).
- [6] Ж. Бургуэн, М. Ланно. *Точечные дефекты в полупроводниках* (М., Мир, 1985).
- [7] В.И. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Ясевич. *ФТП*, **12**, 3 (1978).
- [8] В.Б. Неймаш, Т.Р. Саган, В.М. Цмоць, В.И. Шаховцов, В.Л. Шиндич, В.С. Штым. *Укр. физ. журн.*, **37**, 437 (1992).
- [9] А.Н. Кабалдин, В.Б. Неймаш, В.М. Цмоць, А.В. Багунина, В.В. Воронков, Г.И. Воронкова, В.П. Калинушкин. *Укр. физ. журн.*, **38**, 34 (1993).
- [10] В.Б. Неймаш, Т.Р. Саган, В.М. Цмоць, В.И. Шаховцов, В.Л. Шиндич. *ФТП*, **25**, 1857 (1991).
- [11] А.Н. Кабалдин, В.Б. Неймаш, В.М. Цмоць, В.И. Шаховцов, В.С. Штым. *Укр. физ. журн.*, **40**, 218 (1995).

Редактор Т.А. Полянская

## Electrical properties of a heat treated and irradiated silicon

V.B. Neimash, V.M. Siratskii, A.N. Kraichinskii, E.A. Puzenko

Institute of Physics  
of Ukrainian Academy of Sciences,  
Kiev, Ukraine

**Abstract** The influence of heat treatment at  $530^\circ\text{C}$  and electron irradiation on electrical parameters of Silicon single crystals has been investigated by DLTS and the Hall effect methods. The temperature  $530^\circ\text{C}$  was determined as a minimum on the temperature dependence of the oxygen related thermal donor (OTD) generation rate in the range  $500\text{--}600^\circ\text{C}$ . Thermal defects created at  $530^\circ\text{C}$  do not influence the generation of main kinds of the secondary radiation defects under the electron irradiation. Three levels of OTD-530 and their parameters were determined, their modification during heat treatment being showed. An abnormally small capture section of electrons on OTD-530 and lack of interaction between ODT and primary radiation defects were interpreted in terms of the screening of OTD interaction with mobile electrical charges as a result of heterogeneous distribution of OTD. Local concentration of OTD in micro-inhomogeneities was estimated to be  $10^{17}\text{--}10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Fax: 38-044-2651589

E-mail: neimash@elvisti.kiev.ua