

Генерация термодоноров в кремнии: влияние собственных межузельных атомов

© В.В. Воронков, Г.И. Воронкова, А.В. Батунина, В.Н. Головина, М.Г. Мильвидский, А.С. Гуляева, Н.Б. Тюрина, Л.В. Арапкина

Государственный научно-исследовательский институт редких металлов (ГИРЕДМЕТ),
109017 Москва, Россия

E-mail: icpm@mail.girmet.ru

(Поступила в Редакцию 10 апреля 2000 г.)

Генерация низкотемпературных термодоноров (ТД) в кремнии чувствительна к скорости охлаждения образцов (от температуры отжига до комнатной) и к атмосфере (воздух или вакуум). Этот эффект наиболее четко выражен в случае отжига при 500°C , заметен при 480°C , но почти отсутствует при 450°C . Результаты хорошо объясняются ускорением процесса генерации ТД в присутствии собственных межузельных атомов кремния (Si). Эти атомы эмиттируются термодонорами и затем поглощаются стоками — поверхностью образца и объемными микродефектами (вакансионными порами). При отжиге в вакууме основным стоком является поверхность. При отжиге на воздухе этот сток "пассивирован" благодаря окислению и/или загрязнению, и главным стоком становятся поры; в результате концентрация атомов Si_i существенно возрастает и скорость генерации увеличивается. Быстрое охлаждение образцов приводит к частичной пассивации пор (вследствие их декодирования быстро диффундирующими примесями) и к дополнительному увеличению скорости генерации. Расчетные кинетические кривые, полученные в рамках данной модели, хорошо описывают эксперимент.

Кинетике накопления кислородных ТД в кремнии в процессе низкотемпературного отжига (обычно в интервале от 400 до 550°C) посвящено огромное число работ; их обзоры представлены, например, в [1–4]. Эти данные отличает сильная невоспроизводимость: при заданной температуре отжига T и концентрации кислорода C кинетические кривые $N(t)$ — зависимость концентрации ТД от времени отжига — могут различаться как по форме (по характерному времени выхода на насыщение), так и по абсолютному значению N (в несколько раз). Частично такой разброс можно объяснить различием в содержании в исследуемых образцах некоторых сопутствующих примесей углерода [5,6], водорода [7,8] или азота [9,10]. Однако в исследованных нами современных кристаллах (в которых указанные примеси практически отсутствуют) было найдено столь же сильное различие в $N(t)$ при одинаковых T и C . Очевидно, что существует глубокая, фундаментальная причина этого различия, не связанная просто с разным примесным составом материала. Таким фундаментальным фактором, вероятнее всего, являются собственные межузельные атомы кремния, эмиттируемые кислородными агрегатами [3,11]. В настоящей работе приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о существенной роли этого фактора. Полученные кинетические кривые удается хорошо описать расчетными кривыми в рамках простой количественной модели.

1. Эксперимент

Исследовались образцы кремния, вырезанные из соседних пластин одного кристалла со следующими характеристиками: диаметр 150 mm ; режим роста — вакансионный [12], скорость роста относительно велика,

0.8 mm/min ; содержание кислорода $C = 1 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ (при использовании современной калибровки $3.14 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ для оптического пика поглощения); содержание углерода ниже предела чувствительности, составляющего около $2 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$; кристалл был легирован бором до концентрации $N_B = 1.7 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$. Часть образцов исследовалась в исходном (пост-ростовом) состоянии, но большая часть — после быстрого термического отжига (при 1250°C , 35 s , в атмосфере азота). Такой предварительный отжиг растворяет врожденные кислородные кластеры [13], так что последующая агломерация кислорода должна начаться с "чистого листа". Однако не было обнаружено качественного различия между двумя указанными группами образцов. В дальнейшем все данные относятся к образцам, прошедшим предварительный отжиг, поскольку для них описанные ниже эффекты проявляются более отчетливо.

Термодонорный отжиг проводили как на воздухе (этапами по 3–4 часа до полного аккумулярованного времени около 80 часов; каждый этап завершался либо закалкой — скоростью охлаждения около 60 K/s , либо медленным охлаждением вместе с печью после выключения нагрева со скоростью 0.2 K/s), так и в вакуумированной кварцевой трубе с фиксированной скоростью охлаждения 0.8 K/s , промежуточной между двумя указанными выше значениями.

Концентрация ТД определялась по температурной зависимости концентрации электронов $n(T)$, измеренной с помощью эффекта Холла (пример приведен на рис. 1). Теоретическая (сплошная) кривая построена в предположении, что двойные ТД разного размера и соответственно со слегка различающимися энергетическими уровнями можно формально описывать одним (усредненным) глубоким уровнем и одним мелким уровнем. Несмотря

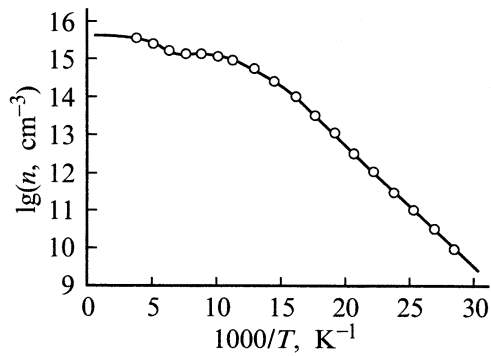


Рис. 1. Пример температурной зависимости концентрации электронов, определенной по эффекту Холла. Образец термообработан в течение 8 час при 500°C на воздухе (с закалкой). Параметры ТД, найденные из условия наименьшего отклонения теоретической (сплошной) кривой от экспериментальных точек: $N = 2.45 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, глубокий энергетический уровень 133 meV , мелкий уровень 60 meV , разность концентраций акцепторов бора и STD равна $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

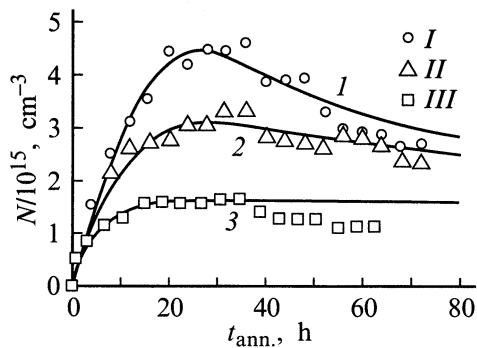


Рис. 2. Кинетические кривые генерации ТД при 500°C (I — отжиг на воздухе с закалкой; II — отжиг на воздухе с медленным охлаждением; III — отжиг в вакууме). 1–3 — рассчитаны в рамках модели агломерации кислорода, ускоренной собственными межузельными атомами.

трян на это упрощение, наименьшее среднее квадратичное отклонение теоретической кривой от экспериментальных точек обычно не превышало 3%. Определяемыми параметрами являются: концентрация двойных термодоноров N , их глубокий (E_d) и мелкий (E_s) уровни (усредненные) и эффективная компенсирующая концентрация (равная разности между концентрацией мелких акцепторов (бора) и мелких доноров (фосфора), а также мелких одиночных термодоноров (STD) [14,15]).

Кинетические кривые $N(t)$, полученные при 500°C -отжиге для трех исследованных режимов: (1) отжиг на воздухе с закалкой, (2) отжиг на воздухе с медленным охлаждением, (3) отжиг в вакууме — приведены на рис. 2. Эти три кривые сильно отличаются по форме и по абсолютному значению концентраций, несмотря на идентичность образцов. Отжиг в вакууме дает относительно низкую концентрацию двойных термодоноров,

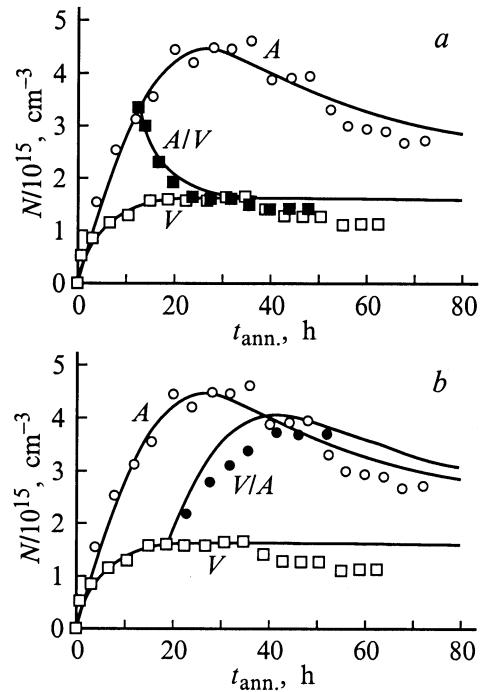


Рис. 3. Переходные процессы при генерации ТД после переключения условий отжига. *a* — отжиг в вакууме после первоначального отжига на воздухе с закалкой (кривая A/V , темные квадраты); *b* — отжиг на воздухе с закалкой после первоначального отжига в вакууме (кривая V/A , темные кружки). Для сравнения приведены кривые, полученные с фиксированным режимом, на воздухе (A) и в вакууме (V). Сплошные кривые — расчет.

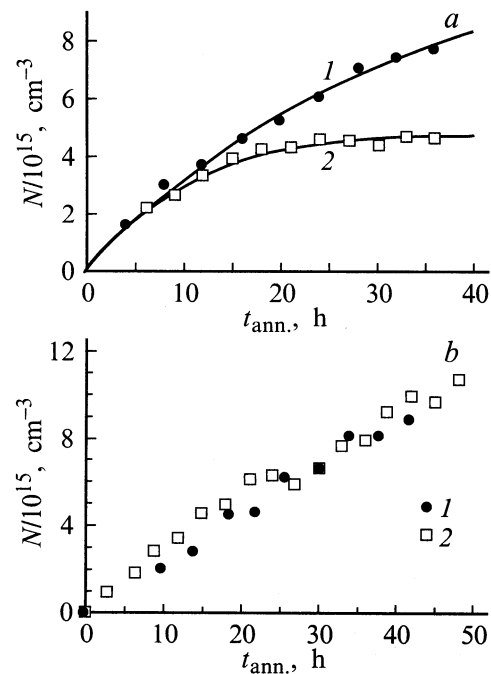


Рис. 4. Сравнение кривых генерации ТД для двух режимов отжига — на воздухе с закалкой (1) и в вакууме (2) при 480°C (*a*) и 450°C (*b*).

и кинетическая кривая имеет простую экспоненциальную форму (исключая небольшое падение при больших временах). Отжиг на воздухе дает значительно более высокое значение N , и кривая имеет куполообразную форму. Сплошные кривые на рис. 2 рассчитаны в рамках описанной далее модели, в которой основным параметром является мощность стоков для атомов Si_I (сильно зависящая от условий отжига).

Некоторые серии отжигов были проведены с переключением режима (рис. 3). Если после нескольких этапов отжига на воздухе с закалкой дальнейший отжиг проводился в вакуумной печи, то $N(t)$ падала до значения, характерного для новых условий (рис. 3, *a*). При обратном переключении от первоначального отжига в вакууме к отжигу на воздухе (с закалкой) $N(t)$ немедленно начинала возрастать, до значений, характерных для нового режима (рис. 3, *b*).

Влияние условий отжига становилось слабее при более низкой T : при 480°C оно оставалось существенным (рис. 4, *a*), но почти исчезало при 450°C (рис. 4, *b*).

2. Модель

Сильную чувствительность кинетической кривой $N(t)$ к условиям отжига легко объяснить — как качественно, так и количественно — в рамках простой модели, сводящейся к четырем основным положениям.

(1) Скорость генерации ТД, G , существенно возрастает, если концентрация C_I собственных межузельных атомов достаточно велика [3,11]; зависимость $G(C_I)$ (обсуждаемая далее) может быть сведена к линейной функции.

(2) Межузельные атомы Si_I эмиттируются термодонорными кислородными кластерами O_n (где n — число атомов кислорода в кластере). В результате эмиссии эти кластеры превращаются в кластеры вакансионного типа O_nV (удаление атома кремния эквивалентно добавлению вакансии).

(3) Эмиттированные атомы Si_I поглощаются стоками — поверхностью образца и объемными стоками (порами в материале вакансионного типа). При длительном отжиге становится существенным также поглощение атомов Si_I вакансионными кластерами O_nV .

(4) Мощность стоков зависит от условий отжига, что и является причиной чувствительности кинетических кривых к этим условиям.

Диффузионный поток межузельных атомов к порам, нормированный на произведение $D_I C_I$ коэффициента диффузии и концентрации, равен $4\pi R_V N_V$ (где R_V — средний радиус пор, а N_V — их плотность). Величина $4\pi R_V N_V$ может быть названа мощностью стока на поры и обозначена β_V . Типичные параметры пор [12] соответствуют значению $\beta_V = 150 \text{ cm}^{-2}$.

Диффузионный сток на поверхность образца приводит к зависимости C_I от глубины z , которую можно аппроксимировать профилем $\sin(\pi z/d)$. Потеря межузельных ато-

мов (на единицу объема) соответствует мощности стока $\beta_S = (\pi/d)^2 = 2000 \text{ cm}^{-2}$ (толщина образца $d = 675 \mu\text{m}$ в нашем случае). Диффузионный сток на поверхность значительно мощнее, чем на поры; отношение β_S/β_V равно примерно 14.

Существенное увеличение концентрации ТД при переходе от отжига в вакууме к отжигу на воздухе (рис. 2 и 3) объясняется тем, что в относительно чистых условиях вакуумного отжига сток на поверхность лимитируется только диффузией, т.е. является сильным (и концентрация межузельных атомов слишком низка, чтобы ускорить генерацию ТД). Напротив, при отжиге на воздухе поверхность пассивирована либо растущим слоем окисла, либо поверхностными загрязнениями (или комбинацией этих факторов), и основными стоками становятся поры — менее мощные стоки. Соответственно концентрация C_I возрастает и скорость генерации ТД увеличивается. Дальнейшее увеличение скорости генерации при переходе от медленного охлаждения к закалке свидетельствует о частичной пассивации пор в последнем случае. Этот эффект естественно связать с декорированием пор быстро диффундирующими примесями (такими, как медь), проникающими в объем образца при отжиге. При медленном охлаждении эти примеси уходят обратно на поверхность. Однако при закалке примеси сохраняются в образце и декорируют поры. Существенно, что только часть пор (в общем случае — микродефектов) декорируется примесью при закалке [16], и поэтому можно ожидать далеко не полной пассивации пор. Действительно, по приведенной далее оценке, мощность стока на поры уменьшается всего в 1.5 раза. Данные соображения подтверждаются при травлении образцов: до термодонорного отжига травление не выявляло микродефектов, а после отжига в течение нескольких часов (на воздухе с закалкой) выявляются микродефекты с объемной плотностью порядка $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$, что по порядку равно типичной плотности пор в вакансионном кремнии [12].

Перейдем теперь к количественной теории кинетических явлений на основе сформулированной общей модели.

2.1. Скорость генерации ТД как функция от концентрации межузельных атомов. Термодонорные кластеры кислорода генерируются (зарождаются) в результате последовательных переходов в некоторой цепочке состояний. Обозначим два соседних состояния индексами k и $k+1$; они различаются либо размером n (числом агрегированных атомов кислорода), либо атомной конфигурацией. В первом случае переход означает присоединение следующего атома кислорода, а во втором — атомную перестройку. Скорость генерации G выражается в рамках классической теории зарождения как сумма по последовательным переходам [17]

$$1/G = \sum 1/J_k, \quad (1)$$

где J_k — поток из k в следующее состояние $k+1$ для специального случая, когда кластеры находятся в

равновесии с раствором мономера (так что их концентрация C_k определяется законом действующих масс и пропорциональна C^n). Поток J_k равен произведению C_k и частоты перехода ν_k . Оба типа перехода — присоединение и перестройка — могут ускоряться в присутствии атомов Si_I . Реакция присоединения ускоряется благодаря переносу кислорода быстро диффундирующими (и быстро диссоциирующими) комплексами OSi_I [3,11]. Реакция перестройки ускоряется, если атомы Si_I являются подвижными катализаторами этой реакции: атом Si_I становится ближайшим соседом кластера и снижает барьер для перестройки, а затем опять удаляется от кластера.

Для обоих типов перехода частота ν_k (а значит, и поток J_k) является линейно возрастающей функцией от концентрации межузельных атомов C_I . Часто скорость зарождения (1) контролируется только одним (критическим) переходом, и тогда она также является линейно возрастающей функцией

$$G = G_0 + \alpha C_I, \quad (2)$$

где G_0 — ”собственная” скорость зарождения (в отсутствие атомов Si_I), а α — ”каталитический коэффициент”, описывающий генерацию, ускоренную атомами Si_I .

Ранее предполагалось [3,11], что эмиссия атомов Si_I также может быть одним из переходов цепочки, ведущей к термодонорным кластерам, которые в этом случае являлись бы кластерами вакансионного типа, O_nV . Концентрация вакансионных кластеров может быть измерена методом диффузии платины [18,19]. Данная техника применялась для подсчета концентрации вакансий в исходных и закаленных образцах кремния (вакансии связываются кислородом и превращаются в O_nV ниже определенной температуры, около 1020°C [20]). Эта же техника, примененная к образцам после отжига при 500°C [21], показала, что вакансионные комплексы действительно вводятся при термодонорном отжиге, но их концентрация на 2–3 порядка меньше, чем N . Таким образом, эмиссионные переходы не участвуют непосредственно в создании ТД (которые следует отождествить с простыми кластерами O_n). Однако эмиссия атомов Si_I уже созданными ТД является принципиально важным эффектом: эмиттированные (в относительно небольшом количестве) межузельные атомы каталитически ускоряют генерацию ТД, осуществляя обратную связь в рассматриваемой системе.

2.2. Скорость эмиссии и обратного поглощения атомов Si_I . Скорость эмиссии пропорциональна концентрации эмиттеров (термодоноров) и равна μN , где μ — частота эмиссии. Строго говоря, эта частота меняется со временем по мере увеличения среднего размера кластеров. Однако средний размер термодоноров быстро достигает постоянного значения — около 10 атомов кислорода на кластер [22], что оправдывает использование не зависящего от времени усредненного значения μ .

Эмиссия уравновешена обратным поглощением атомов Si_I вакансионными кластерами (концентрация которых обозначается через N_V), когда концентрации трех реагентов (эмиттеры, поглотители и Si_I) удовлетворяют закону действующих масс

$$C_I N_V / N = \chi, \quad (3)$$

где χ — равновесная константа эмиссии. Полная скорость генерации вакансионных комплексов равна разности потоков эмиссии и поглощения

$$dN_V / dt = \mu(N - C_I N_V / \chi). \quad (4)$$

Она обращается в нуль при выполнении равновесного соотношения (3).

2.3. Уравнение баланса для собственных межузельных атомов. Межузельные атомы производятся с той же скоростью (4), что и вакансионные кластеры (разность эмиссии и обратного поглощения); кроме того, они (практически необратимо, ввиду пренебрежимо малой равновесной концентрации атомов Si_I при низких T) поглощаются стоками со скоростью $\beta D_I C_I$

$$dC_I / dt = \mu(N - C_I N_V / \chi) - \beta D_I C_I. \quad (5)$$

Мощность стоков β (определенная выше) существенно зависит от условий отжига.

Коэффициент диффузии атомов Si_I очень велик даже при температурах ниже комнатной [23]; в точке плавления он оценен как $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ [24]. Экстраполяция к 500°C с разумно низкой энергией миграции (0.25 eV) дает $D_I = 4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Согласно (5), фактическая концентрация C_I очень быстро, за время порядка 3 мин или меньше, достигает квазистационарного значения, соответствующего почти нулевой правой части этого уравнения,

$$C_I = \mu N / (\beta D_I + \mu N_V / \chi). \quad (6)$$

В частности, на ранней стадии отжига, пока концентрация вакансионных кластеров еще невелика, выражение (6) сводится к прямой пропорциональности между C_I и концентрацией эмиттеров (термодоноров)

$$C_I = \mu N / \beta D_I. \quad (7)$$

Однако на более поздней стадии по мере накопления вакансионных кластеров величина C_I контролируется, согласно (6), отношением N/N_V . Поскольку N ограничена, а N_V продолжает возрастать (за счет эмиссии и последующего отвода межузельных атомов на стоки), то C_I на поздней стадии отжига падает со временем, и соответственно уменьшается скорость генерации термодоноров. Этот эффект служит причиной падающей ветви кинетических кривых 1 и 2 на рис. 2.

2.4. Кинетическое уравнение для термодоноров. ТД генерируются со скоростью, определяемой выражением (2). С другой стороны, созданные термодоноры исчезают с некоторым характерным

временем жизни τ , о чем свидетельствуют убывающие ветви кинетических кривых (и в особенности, убывание после переключения режима на рис. 3,а). Полное кинетическое уравнение включает генерацию и потерю

$$dN/dt = G_0 + \alpha C_I - N/\tau. \quad (8)$$

Возможны два общих механизма потери термодоноров: (1) растворение (диссоциация); (2) превращение в нейтральные кластеры O_n^* — либо путем медленной перестройки в нейтральную конфигурацию, либо в результате дорастания до размера, при котором электрическая активность теряется.

В первом случае концентрация N стремилась бы к постоянной величине, определяемой законом действующих масс, что не соответствует фактическому поведению кривых на рис. 2. Поэтому примем второй механизм — превращение в нейтральные кластеры O_n^* . В связи с генерацией этих кластеров в модель необходимо внести уточнения: 1) эти кластеры считаются более слабыми эмиттерами, чем сами термодоноры, и их вклад в уравнение баланса (6) не учитывается; 2) время жизни (время конверсии O_n в O_n^*) будет считаться независимым от C_I . Эти допущения оправданы хорошим согласием расчетных кинетических кривых с экспериментом.

2.5. Аналитические и численные решения уравнений аггломерации/эмиссии. В общем случае эволюция системы кислородных кластеров и межузельных атомов описывается двумя кинетическими уравнениями (8) и (4) для двух взаимосвязанных динамических переменных N (концентрация ТД, эмиттеров), и N_V (концентрация вакансионных кластеров, поглотителей). Концентрация атомов Si_I выражается через эти переменные из уравнения баланса (6).

На ранней стадии, когда роль вакансионных кластеров еще незначительна, кинетическая кривая определяется всего одним простым уравнением, следующим из (8) и (7),

$$dN/dt = G_0 - N/\tau_a, \quad (9)$$

где τ_a — эффективное (зависящее от стоков) время жизни ТД

$$1/\tau_a = 1/\tau - \mu\alpha/\beta D_i. \quad (10)$$

Решение уравнения (9) — простое экспоненциальное возрастание $N(t)$ с выходом на насыщение. Значение N на плато равно $G_0\tau_a$; оно возрастает с уменьшением мощности стоков, и первая половина кинетических кривых на рис. 2 качественно объясняется этой упрощенной теорией.

Для описания полных кинетических кривых необходимо численное интегрирование уравнений (8) и (4), для чего удобно ввести масштабные факторы: для концентрации термодоноров — $S = G_0\tau$, для концентрации вакансионных кластеров — $S_V = \alpha\chi\tau$, для концентрации собственных межузельных кластеров — $S_I = G_0/\alpha$.

После перехода к нормированным (деленным на приведенные выше факторы) переменным и к безразмерному времени $x = t/\tau$ система уравнений включает два

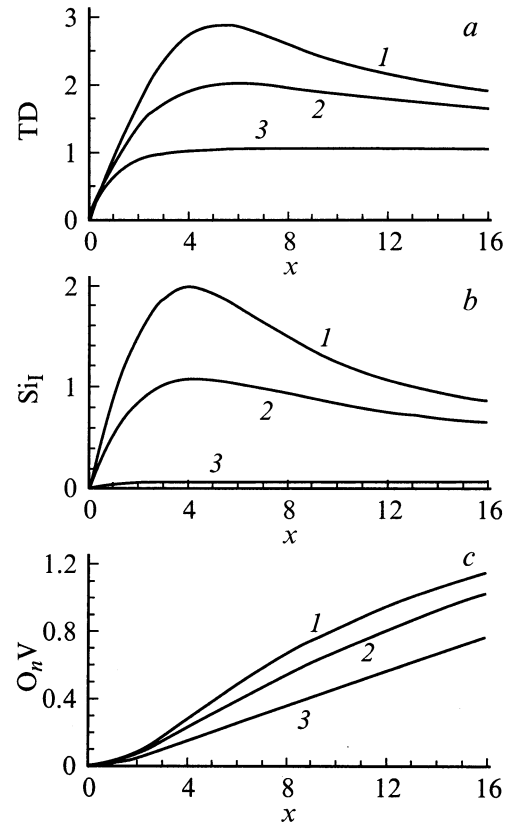


Рис. 5. Расчетные кривые для нормированных концентраций различных дефектов в зависимости от безразмерного времени x . a — термодоноры (ТД), b — собственные межузельные атомы (Si_I), c — вакансионные кластеры (O_nV) для различных значений параметра стоков B (1–3 соответствуют $B = 1.1, 1.6$ и 23 для трех режимов отжига).

безразмерных параметра, приведенный каталитический коэффициент A

$$A = \alpha\chi/G_0\mu\tau \quad (11)$$

и приведенную мощность стоков B

$$B = \beta D_I/\alpha\mu\tau. \quad (12)$$

Уравнения для нормированных переменных, обозначаемых прежними символами N, N_V, C_I , принимают простой вид

$$dN/dx = 1 + C_I - N, \quad (13)$$

$$dN_V/dx = (N - C_I N_V)/A, \quad (14)$$

$$C_I = N/(N_V + B). \quad (15)$$

Время жизни τ и собственная скорость генерации G_0 найдены на основе кинетической кривой для вакуумного отжига (когда влияние межузельных атомов несущественно): $\tau = 5$ часов и $G_0 = 8.6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Затем параметры A и B подбирались из условия наилучшего описания кривых 1 и 2 на рис. 2 (напомним, что значение B для вакуумного отжига не является независимым параметром; эта величина в 14 раз больше,

чем B для отжига на воздухе с медленным охлаждением, как отмечалось выше). Результаты этой процедуры следующие: $A = 20$; $B = 1.1$ для отжига на воздухе с закалкой; $B = 1.6$ для отжига на воздухе с медленным охлаждением; $B = 23$ для вакуумного отжига.

Соответствующие расчетные кривые для всех трех переменных приведены (в безразмерной форме) на рис. 5; кривые 1, 2 и 3 соответствуют трем режимам отжига с различной мощностью стоков (B). Кривые на рис. 5, a , переведенные в размерную форму, показаны также на рис. 2.

Кривые с переключением режима отжига (рис. 3) моделировались путем скачкообразного изменения мощности стоков B в соответствующий момент времени (от 1.1 до 23 в случае рис. 3, a или от 23 до 1.1 в случае рис. 3, b). Эта процедура не включает никаких новых подгоночных параметров; расчетные кривые, хотя и не совпадают в точности с экспериментальными переходными участками, близки к ним. Быстрый спад переходной кривой A/V на рис. 3, a обусловлен тем, что концентрация атомов Si_i скачкообразно уменьшилась (выражение (6) или (15)) и соответственно скорость генерации ТД снизилась и стала меньше, чем скорость потери (N/τ в размерной форме).

Аналогично быстрый подъем переходной кривой V/A на рис. 3, b обусловлен скачкообразным увеличением C_i и соответствующим сильным возрастанием скорости генерации.

2.6. Оценка параметров модели. Частоту эмиссии μ можно оценить как 10^{-7} s^{-1} при 500°C , исходя из указанной выше скорости эмиссионной генерации вакансионных кластеров O_nV (их концентрация на три порядка меньше, чем N при временах отжига порядка нескольких часов, т.е. $\mu t/2$ — порядка 10^{-3}). После этого из соотношения (11) находим $\alpha\chi = 4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. При известной мощности стока на порах ($\beta = 150 \text{ cm}^{-2}$, $B = 1.6$) — для отжига на воздухе с медленным охлаждением — выражение (12) дает $\alpha/D_i = 4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$. Две оцененные комбинации позволяют найти $D_i\chi = 10^5 \text{ cm}^{-1}\text{s}^{-1}$. Используя приведенное ранее значение коэффициента диффузии межзельных атомов ($D_i = 4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$), получаем $\alpha = 1.5 \text{ s}^{-1}$ и $\chi = 3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Теперь можно оценить и масштабные факторы S_I и S_V , необходимые для перевода безразмерных концентраций на рис. 5, b, c в абсолютные значения: $S_I = G_0/\alpha = 7 \cdot 10^{10}$ и $S_V = \alpha\chi\tau = 8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Одним из наиболее важных следствий этих оценок является вывод о том, что вакансионные кластеры O_nV — довольно плохие поглотители межзельных атомов. Действительно, скорость поглощения (которая может также быть названа скоростью рекомбинации двух дефектов — O_nV и Si_i) равна RC_iN_V , где R — коэффициент рекомбинации, равный μ/χ согласно (4). С другой стороны, если бы рекомбинация лимитировалась диффузией, R был бы равен $4\pi rD_i$, где r — радиус захвата (порядка межатомного расстояния $3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$). Отношение

фактического и диффузионно-лимитируемого значений R равно $\mu/(4\pi rD_i\chi) = 2 \cdot 10^{-6}$. Другими словами, имеется существенный энергетический барьер E_r для рекомбинации, уменьшающий скорость реакции на фактор $\exp(-E_r/kT)$; отсюда получаем $E_r = 0.87 \text{ eV}$.

Для некоторых величин можно оценить и энергии активации (характеризующие их температурную зависимость). Для частоты потери ТД $1/\tau$ и частоты эмиссии μ это можно сделать, используя простое выражение $\nu \exp(-E/kT)$ с предэкспоненциальным фактором $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Для константы эмиссии χ такая оценка основана на приведенном выше барьерном факторе для рекомбинации. Таким образом, получены следующие значения энергий активации: для $1/\tau$ 2.65 eV; для частоты эмиссии μ 3.1 eV; для константы эмиссии χ 2 eV.

Безразмерное время $x = t/\tau$ меняется в широких пределах при 500°C , когда τ относительно мало. При снижении T время жизни быстро увеличивается — до 15 часов при 480° и 80 часов при 450°C , и доступный интервал безразмерного времени сокращается. Согласно рис. 5, a , при небольших t/τ различие между тремя режимами отжига невелико, что и объясняет сближение кинетических кривых при снижении T (рис. 4).

2.7. Эффект потери кислорода. Образование кислородных кластеров приводит к постепенному уменьшению концентрации кислородного мономера C . Соответственно параметры скорости генерации G_0 и α , являющиеся степенными функциями от C , убывают со временем. Этот эффект выше игнорировался, чтобы сосредоточить внимание на главном явлении — участии собственных межзельных атомов кремния в образовании ТД. Фактически убыль мономера $C(t)$ может оказать существенное влияние на форму кинетической кривой (так что падение скорости генерации при больших временах вызвано не только уменьшением S_I , но и уменьшением C). Учет уменьшения C не представляет принципиальной трудности (можно считать, что теряется 10 атомов мономера на каждый кластер [22]). Однако ввиду значительного математического усложнения модели, он будет проанализирован в отдельной работе.

Таким образом, при отжиге идентичных образцов кремния в трех разных условиях (на воздухе с двумя разными скоростями охлаждения и в вакууме) найдена систематическая зависимость концентрации ТД от условий отжига. Эти результаты рассматриваются как свидетельство в пользу важной роли собственных межзельных атомов кремния (Si_i) в процессе низкотемпературных отжигов. Скорость генерации ТД существенно увеличивается, если концентрация C_i этих атомов достаточно высока (более 10^{10} cm^{-3}). Величина C_i в свою очередь контролируется термодонорными кластерами O_n (основными эмиттерами атомов Si_i) и мощностью стоков для Si_i , а при длительном отжиге — также вакансионными кластерами O_nV (которые являются продуктом эмиссии и одновременно поглотителями атомов Si_i).

Зависимость кинетической кривой от условий отжига обусловлена тем, что эти условия сильно влияют на мощ-

ность стоков для Si_I . В относительно чистых условиях — при отжиге в вакууме — основным стоком является поверхность образца. Концентрация C_I в этом случае низка, и генерация ТД практически не ускоряется. При отжиге на воздухе поверхность пассивируется как сток, и основную роль играют объемные стоки (поры в кремнии вакансионного типа). В этом случае C_I возрастает со временем до таких высоких значений, что генерация ТД существенно ускоряется. Если отжики на воздухе завершаются закалкой, то некоторая часть пор пассивируется (декорируется) и происходит дополнительное увеличение C_I и соответствующее увеличение скорости генерации.

Количественная теория в рамках простейшей модели (когда термодонорные кластеры разных размеров описываются как один дефект с усредненными свойствами) сводится к двум кинетическим уравнениям для двух динамических переменных, одной из которых является концентрация ТД, а второй — концентрация вакансионных кластеров.

Интересное следствие данной модели состоит в том, что при отжиге в вакууме генерация ТД должна сильно ускоряться с увеличением толщины образца, т.е. с уменьшением мощности основного (поверхностного) стока. Этот эффект выходит на насыщение при толщине порядка нескольких миллиметров, когда поверхностный сток сравнивается по мощности с объемным. В образцах такой толщины должен формироваться сильно выраженный профиль концентрации термодоноров N по глубине образца, повторяющий распределение атомов Si_I . Ускорение генерации ТД с увеличением толщины образца и профиль N по глубине фактически наблюдались [25], однако в качестве катализатора в данном случае мог выступать не Si_I , а водород. Детальное исследование профиля N по глубине толстых образцов может дать прямое доказательство каталитического эффекта собственных межузельных атомов.

Список литературы

- [1] G.D. Watkins. In: Proc. 14 Intern. Conference on Defects in Semiconductors. (1986). P. 953.
- [2] P. Wagner, J. Hage. Appl. Phys. **A49**, 2, 123 (1989).
- [3] V.V. Voronkov. Semicond. Sci. Technol. **8**, 2037 (1993).
- [4] В.М. Бабич, Н.И. Блещкан, Е.Ф. Венгер. Кислород в монокристаллах кремния. Интерпрес, Киев (1977). 240 с.
- [5] A.R. Bean, R.C. Newman. J. Phys. Chem. Solid. **33**, 2, 255 (1972).
- [6] J. Lerouelle. Phys. Stat. Sol. **A67**, 1, 177 (1981).
- [7] R.C. Newman, A.R. Brown, R. Murray, A. Tipping, J.H. Tucker. In: Semicond. Silicon / Ed. by H.R. Huff, K.G. Barraclough, J. Chikawa. Vol. 90-7. The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1990). P. 734.
- [8] H.J. Stein, S. Hahn. In: Defect Control in Semiconductors. Part 1 / Ed. by K. Sumino. Elsevier, Amsterdam (1990). P. 241.
- [9] C.S. Chen, C.F. Li, H.J. Ye, S.C. Shen, D.R. Yang. J. Appl. Phys. **76**, 3 347 (1994).
- [10] D. Yang, R. Fan, L. Li, D. Que, K. Sumino. J. Appl. Phys. **80**, 1493 (1996).
- [11] В.В. Воронков. Кристаллография **38**, 1, 150 (1993).
- [12] V.V. Voronkov, R. Falster. J. Crystal Growth **194**, 76 (1993).
- [13] R. Falster, M. Pagani, D. Gambaro, M. Cornara, M. Olmo, G. Ferrero, P. Pichler, M. Jacob. Solid State Phenomena **57–58**, 129 (1997).
- [14] J.A. Griffin, J. Hartung, J. Weber, N. Navarro, L. Genzel. Appl. Phys. **A48**, 47 (1989).
- [15] A. Hara, M. Aoki, M. Koizuka, T. Fukuda. J. Appl. Phys. **75**, 2929 (1994).
- [16] R. Falster, Z. Laczik, G.R. Booker, A.R. Bhatti, P. Torok. In: Defect Engineering in Semiconductor Growth. Processing and Device Technology / Ed. by S. Ashok, J. Chevallier, K. Sumino, E. Weber. Vol. 262. MRS Proceeding series, Pittsburgh, Pennsylvania (1992). P. 945.
- [17] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Наука, Л. (1975). 592 с.
- [18] M. Jacob, P. Pichler, H. Ryssel, R. Falster. J. Appl. Phys. **82**, 182 (1997).
- [19] M. Jacob, P. Pichler, H. Ryssel, R. Falster, M. Cornara, D. Gambaro, M. Olmo, M. Pagani. Solid State Phenom. **57/58**, 349 (1997).
- [20] V.V. Voronkov, R. Falster. J. Crystal Growth **204**, 462 (1999).
- [21] M. Jacob, P. Pichler, R. Falster (1997). Неопубликованные данные (частное сообщение).
- [22] S.A. McQuaid, M.J. Binns, C.A. Londos, J.H. Tucker, A.R. Brown, R.C. Newman. J. Appl. Physics **77**, 1427 (1995).
- [23] G.D. Watkins. In: Defects in Silicon III / Ed. by T. Abe, W.M. Bullis, S. Kobayashi, W. Lin, P. Wagner. Vol. 99–1. The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1999). P. 38.
- [24] V.V. Voronkov, R. Falster. J. Appl. Phys. **86**, 11, 5975 (1999).
- [25] A. Hara, M. Koizuka, M. Aoki, T. Fukuda, H. Yamada-Kaneta, H. Mori. Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 5577 (1994).