

Начальные стадии преципитации кислорода в кремнии: влияние водорода

© В.П. Маркевич, Л.И. Мурин[¶], J.L. Lindström*, M. Suezawa[#]

Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

*Lund University, Department of Solid State Physics,
S-221 00 Lund, Sweden

[#]Institute for Materials Research, Tohoku University,
Sendai 980-8577, Japan

(Получена 6 марта 2000 г. Принята к печати 16 марта 2000 г.)

Исследован процесс образования малых кислородных кластеров при температурах $T = 280\text{--}375^\circ\text{C}$ в кристаллическом кремнии, легированном водородом путем высокотемпературной диффузии. Установлено, что присутствие водорода в концентрациях $10^{15}\text{--}10^{16}\text{ см}^{-3}$ приводит к существенному возрастанию (до 10^6 раз при $T \leq 300^\circ\text{C}$) коэффициента диффузии кислорода в кристаллах Si. Обсуждаются возможные механизмы взаимодействия примесных атомов O и H и причины ускоренной водородом диффузии кислорода в кремнии.

1. Введение

Кислород присутствует в больших концентрациях ($\sim 10^{18}\text{ см}^{-3}$) как в исходном кристаллическом кремнии, полученном методом Чохральского (Cz-Si), так и эффективно вводится в кристаллы Si при различных высокотемпературных технологических операциях. Являясь электрически неактивной примесью, кислород тем не менее способен оказывать существенное влияние на характеристики материала. Уже длительное время преципитация кислорода используется для внутреннего геттерирования быстро диффундирующих металлических примесей. С другой стороны, даже кратковременные термообработки кислородсодержащих кристаллов Si в интервале температур $T_a = 300\text{--}700^\circ\text{C}$ приводят к образованию различного рода электрически активных центров (термодоноров и т.п.). В результате таких термообработок, обычно используемых на заключительных стадиях технологического цикла, может происходить заметное изменение электрических свойств материала и, соответственно, рабочих характеристик изготавливаемых приборов. В связи с этим поведение примесных атомов кислорода в кремнии уже в течение ряда лет интенсивно исследуется.

Однако, несмотря на большое число работ в данной области (см., например, [1,2] и ссылки там) и использование самых различных методов исследований, ряд ключевых моментов до сих пор остается не выясненным. Относится это прежде всего к механизму образования термодоноров, а также к процессам прямой и обратной диффузии (in-, out-diffusion) кислорода при $T_a \leq 700^\circ\text{C}$. Если в интервале температур $T_a = 700\text{--}1300^\circ\text{C}$ процессы массопереноса и преципитации кислорода лимитируются обычной (нормальной) диффузией одиночных атомов O_i , то при $T_a = 300\text{--}700^\circ\text{C}$ ситуация является

более сложной. В данной области температур как образование кислородных агломератов, так и формирование диффузионных профилей происходит ускоренно и может быть описано лишь с использованием эффективного коэффициента диффузии кислорода, превышающего нормальный на несколько порядков величины. Предполагается, что это связано с существованием быстродиффундирующих кислородсодержащих комплексов. Однако природа таких комплексов и механизм ускоренной диффузии кислорода до настоящего времени окончательно не выяснены.

Недавно было установлено, что атомарный водород, введенный в кристаллы Cz-Si, оказывает существенное влияние на поведение кислорода. В частности, было обнаружено значительное увеличение скорости потери O_i из твердого раствора и скорости генерации кислородсодержащих двухзарядных термодоноров (TD) при термообработках кристаллов Si: (O, H) в области температур $T = 350\text{--}450^\circ\text{C}$ [3–10]. Предполагается, что увеличение связано с существенным возрастанием подвижности атомов кислорода в результате их взаимодействия с быстродиффундирующими атомами H [3,4,6].

Механизмы взаимодействия примесных атомов водорода и кислорода и возможные структуры комплексов O–H, которые могут быть ответственны за ускоренную диффузию атомов O в кремнии, рассматривались в ряде теоретических работ [11–14]. Не было найдено стабильного водородо-кислородного комплекса с валентной связью O–H. Однако различными исследователями были получены различные энергетически выгодные конфигурации центра, включающего по одному атому водорода и кислорода. Согласно работе [11], энергетически выгодной конфигурацией такого центра в кристаллах Si является комплекс, где атомы водорода и кислорода располагаются на центрах двух соседних связей одного атома кремния. В работе [12] было найдено, что в наиболее стабильной конфигурации атомы водорода и кислорода связаны с одним и тем же атомом кремния,

[¶] Факс: (017) 284 12 90

E-mail: murin@ifftp.bas-net.by

но атом Н расположен в антисвязывающем положении напротив атома О на центре связи. В работах [13,14] рассматривался комплекс О–Н в различных зарядовых состояниях и было найдено, что для нейтрального и положительно заряженного состояний конфигурация с атомами О и Н на соседних центрах связи является энергетически выгодной, в то время как для отрицательно заряженного состояния конфигурация с атомом водорода в антисвязывающем положении является более стабильной. Все расчеты показали, что энергия активации миграции атома кислорода должна уменьшаться вследствие О–Н-взаимодействия.

В экспериментальной работе [15] в кристаллах Cz-Si, имплантированных протонами при $T = 20$ К, было обнаружено два комплекса, включающих по одному атому водорода и кислорода. Было показано, что структура этих комплексов отличается от структур, найденных в теоретических работах [11–14]. Кроме того, было установлено, что эти комплексы являются неустойчивыми. При повышении температуры кристаллов до 200 К они исчезают и поэтому едва ли могут быть ответственными за ускоренную диффузию кислорода при температурах выше 300°C . Таким образом, можно констатировать, что общепринятой модели взаимодействия атомов водорода и кислорода, позволяющей описать известные экспериментальные данные по ускоренной водородом диффузии кислорода, до сих пор нет.

Недавно были получены два важных результата, которые позволяют надеяться, что решение проблемы может быть найдено. Во-первых, были идентифицированы локальные колебательные моды комплекса, включающего два атома кислорода (кислородного димера, O_2) [16–18], и локальные колебательные моды трех первых центров из семейства двухзарядных кислородсодержащих термодоноров [19,20]. Во-вторых, были обнаружены линии инфракрасного поглощения, обусловленные молекулами водорода (H_2) в тетраэдрическом межузельном положении в решетке Si и комплексами $\text{O}_i\text{--H}_2$ [21–24]. В данной работе с использованием спектроскопии локальных колебательных мод исследуется формирование малых кислородных кластеров в гидрогенизированном кремнии с целью выяснения механизма ускоренной водородом диффузии и кластеризации кислорода.

2. Методика эксперимента

Исследовались кристаллы кремния n -типа проводимости, легированные фосфором (удельное сопротивление $\rho_0 = 10\text{--}20 \text{ Ом}\cdot\text{см}$). Кристаллы были выращены по методу Чохральского. Концентрация кислорода в образцах определялась по методу оптического поглощения [25] и составляла $(5\text{--}12) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Концентрация углерода была ниже 10^{16} см^{-3} . Водород вводился в образцы посредством высокотемпературных ($1200\text{--}1300^\circ\text{C}$) обработок в атмосфере H_2 длительностью 1 или 0.5 ч. Давление газа при этом было 1.0 или 1.5 атм. Охлаждение образцов после термообработок осуществлялось

путем погружения ампул с образцами в воду. Гидрогенизированные и контрольные необработанные образцы отжигались изотермически в атмосфере сухого азота при различных температурах в интервале $T = 280\text{--}375^\circ\text{C}$. Спектры оптического поглощения измерялись при температурах 10 и 295 К с разрешением 0.5 или 1.0 см^{-1} на фурье-спектрометре Bruker IFS-113v.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены спектры поглощения в интервале волновых чисел $990\text{--}1115$ и $420\text{--}560 \text{ см}^{-1}$ для обработанного в атмосфере водорода при 1200°C и

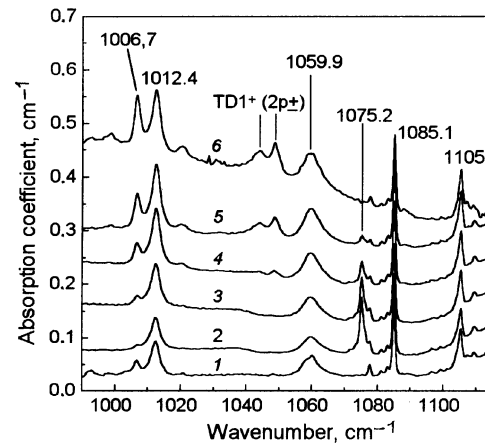


Рис. 1. Спектры поглощения при 10 К кристаллов кремния с содержанием кислорода $1.15 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$: 1 — исходный; 2 — после термообработки в течение 1 ч при 1200°C в атмосфере водорода; (3–6) — после термообработок образца 2 при температуре 300°C в течение 45, 185, 360 и 1200 мин соответственно.

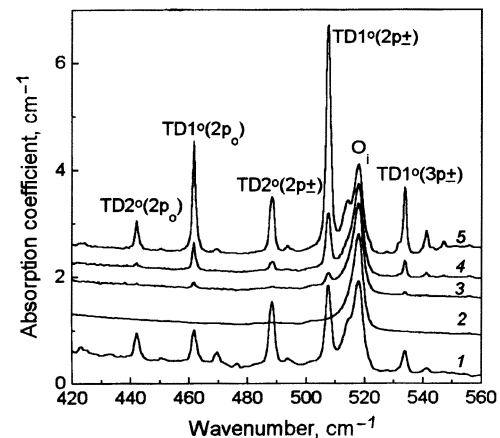


Рис. 2. Спектры поглощения при 10 К кристаллов кремния с содержанием кислорода $1.15 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$: 1 — исходный; 2 — после термообработки в течение 1 ч при 1200°C в атмосфере водорода; (3–5) — после термообработок образца 2 при температуре 300°C в течение 90, 185 и 360 мин соответственно.

затем отожженного при $T = 300^\circ\text{C}$ в течение различных промежутков времени образца кремния с исходной концентрацией кислорода $1.15 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Для сравнения приведены также спектры поглощения исходного образца. Наблюдаемые в исходном материале линии поглощения при 1012.4 и 1059.9 см^{-1} были ранее идентифицированы как локальные колебательные моды центра, включающего два атома кислорода [16,17]. Возможные структуры комплексов, ответственных за эти полосы, рассматривались в теоретических работах [18,26]. Полосы поглощения при 1105.4 и 1006.8 см^{-1} также связаны с колебаниями атомов O в составе комплексов, включающих, предположительно, два и три атома кислорода соответственно [16,27]. Однако строгой идентификации этих полос до сих пор не проведено. Полоса поглощения при 1085.1 см^{-1} связана с колебаниями атомов природного изотопа кислорода ^{18}O , находящихся в межузельных положениях в решетке кремния [28]. Линии поглощения в области волновых чисел $420\text{--}540 \text{ см}^{-1}$ обусловлены электронными переходами из основного ($1s$) в возбужденное состояние на двухзарядных термодонорах различных типов в нейтральном зарядовом состоянии [29].

Высокотемпературная обработка в атмосфере водорода приводила к уменьшению интенсивности полос при 1012.4 , 1059.9 и 1105.4 см^{-1} и к практически полному исчезновению полосы при 1006.7 см^{-1} . Полностью исчезли также линии, связанные с электронными переходами на термодонорах. Интенсивность полосы при 1085.1 см^{-1} изменялась при этом незначительно, что свидетельствует о несущественном изменении концентрации одиночных атомов кислорода в межузельных положениях вследствие кратковременных высокотемпературных обработок. Результатом гидрогенизации является появление в спектрах кислородсодержащих образцов интенсивной полосы при 1075.2 см^{-1} [21,30]. Эта полоса была идентифицирована как валентное колебание атома кислорода в составе центра, включающего атом кислорода на центре связи и молекулу водорода в ближайшем тетраэдрическом (T_d) межузельном положении [21–24,31].

Детальные исследования взаимодействия свободных молекул водорода с атомами O_i в кремнии были проведены в работах [22–24]. Было установлено, что практически весь водород, введенный в кристаллы Cz-Si n -типа проводимости путем высокотемпературной диффузии с последующим быстрым охлаждением, находится в решетке в виде молекул H_2 , располагающихся в T_d -междоузлиях. Молекулы водорода являются подвижными в кремнии уже при комнатной температуре, энергия активации их диффузии была определена как 0.78 эВ [22]. Попадая при миграции в окрестность других нарушений кристаллической решетки, молекулы H_2 могут взаимодействовать с этими нарушениями. В кристаллах Cz-Si эффективными стоками для H_2 являются межузельные атомы кислорода. Комплекс $\text{O}_i\text{--H}_2$ является, однако, слабо связанным, энергия его связи оценена как 0.28 эВ [22]. Нагрев гидрогенизированных кристаллов

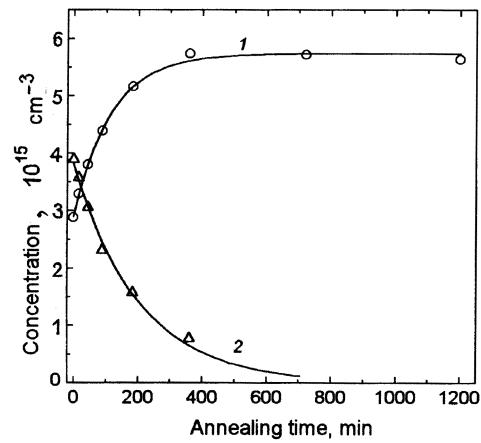


Рис. 3. Концентрация кислородных димеров (1) и молекул H_2 (2) в зависимости от времени отжига при 300°C для образца кремния с концентрацией кислорода $N_{\text{O}} = 1.15 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, прошедшего обработку при 1200°C в атмосфере водорода. Сплошные кривые — результат подгонки простых экспоненциальных зависимостей к экспериментальным данным.

Cz-Si до 100°C приводит к распаду комплексов $\text{O}_i\text{--H}_2$ и появлению подвижных молекул H_2 в решетке. Однако при последующем понижении температуры кристаллов молекулы вновь захватываются межузельными атомами кислорода. В отсутствие других эффективных стоков для H_2 , кроме атомов кислорода, при температурах выше комнатной достаточно быстро достигается равновесное распределение молекул между свободным и связанным (на O_i) состояниями. Аналитическое выражение и значения параметров, характеризующих это распределение, были получены в [22]. Зная равновесную интенсивность полосы при 1075.2 см^{-1} , можно оценить концентрацию комплексов $\text{O}_i\text{--H}_2$ и рассчитать содержание водорода в виде молекул H_2 в кристаллах Cz-Si.

На рис. 3 представлены зависимости концентрации молекул водорода и кислородных димеров от времени отжига при температуре 300°C для одного из гидрогенизированных образцов Cz-Si. Концентрации центров $\text{O}_i\text{--H}_2$ и O_{2i} рассчитывались по величине интегрального поглощения I ($I = \int \alpha d\nu$, где α — коэффициент поглощения при частоте ν) полос при 1075.2 и 1012.4 см^{-1} соответственно. Калибровочный коэффициент для расчета концентраций при этом предполагался равным таковому для одиночных межузельных атомов кислорода, т.е. $0.94 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-1}$ [32]. Из рис. 3 видно, что уже при малых временах термообработки концентрация димеров в Cz-Si:(O,H) резко возрастает и выходит затем на насыщение. Следует отметить, что при аналогичной термообработке контрольных исходных кристаллов заметных изменений в интенсивности полосы при 1012.4 см^{-1} , т.е. в концентрации кислородных димеров, не происходило. При этом максимально достижимая концентрация димеров в гидрогенизированных образцах существен-

но превышала концентрацию центров O_{2i} в исходном материале.

Отжиг гидрогенизированных кристаллов приводил также к росту интенсивности полосы при 1006.8 см^{-1} (рис. 1) и полос поглощения в области волновых чисел $420\text{--}550 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2). В исходном материале заметных изменений в интенсивности этих полос не наблюдалось. После отжига в течение 20 ч при $T = 300^\circ\text{C}$ интенсивности полос при 1006.8 см^{-1} и полос поглощения, обусловленных электронными переходами на TD-1, в гидрогенизированных кристаллах существенно превышали интенсивности соответствующих полос в исходных образцах. Таким образом, полученные данные свидетельствуют об ускоренном формировании как димеров, так и комплексов, включающих три и более атомов кислорода, в насыщенных водородом образцах.

Анализируя представленную на рис. 3 зависимость концентрации O_{2i} от времени отжига при $T = 300^\circ\text{C}$, можно оценить эффективный коэффициент диффузии кислорода в кристаллах Si:(O, H). Ранее было показано [17], что на начальных стадиях кластеризации кислорода кинетика образования комплексов O_{2i} хорошо описывается следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{dN_2}{dt} = k_1 N_1^2 - k_{-2} N_2 - k_2 N_2 N_1, \quad (1)$$

где N_1 и N_2 — концентрации O_i и O_{2i} соответственно, k_1 и k_2 — константы скоростей взаимодействия одиночных атомов кислорода и кислородных димеров с O_i , k_{-2} — константа скорости диссоциации O_{2i} . Квазиравновесная концентрация димеров описывается выражением

$$N_2^{\text{eq}} = k_1 N_1^2 / k_{-2} + k_2 N_1, \quad (2)$$

или в другой форме

$$N_2^{\text{eq}} = G_2 \tau_2, \quad (3)$$

где G_2 и τ_2 — соответственно скорость генерации и время жизни комплексов O_{2i} . Было найдено, что величина τ_2 составляет ~ 115 мин при температуре 300°C в исследованном кристалле Si:(O, H). Как видно из рис. 3, $N_2^{\text{eq}} \approx 5.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ для того же кристалла. Тогда в соответствии с уравнением (3) скорость генерации димеров будет составлять $8.0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Так как $G_2 = k_1 N_1^2 = 4\pi r_1 D_1^{\text{eff}} N_1^2$, где r_1 — радиус взаимодействия двух атомов O_i , D_1^{eff} — эффективный коэффициент диффузии кислорода, то зная G_2 можно оценить D_1^{eff} . Предполагая $r_1 = 5 \text{ \AA}$ и учитывая, что $N_1 = 1.15 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, находим $D_1^{\text{eff}} = 9.5 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. В соответствии с выражением для нормального коэффициента диффузии кислорода ($D_1 = 0.13 \exp(-2.53/kT)$ [5]), при температуре 300°C $D_1 = 7.5 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Таким образом, проведенный анализ показывает, что эффективный коэффициент диффузии кислорода в гидрогенизированных кристаллах кремния существенно (более чем на 5 порядков) превышает нормальную величину D_1 при $T = 300^\circ\text{C}$.

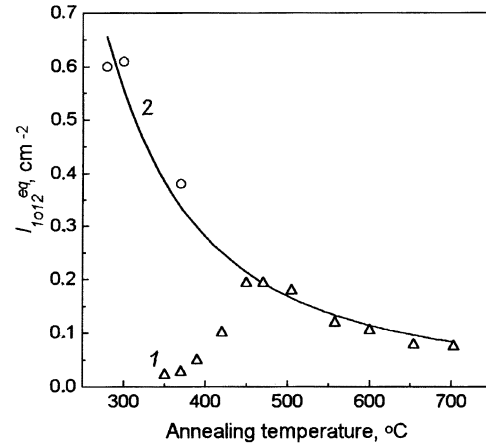


Рис. 4. Квазистационарные величины интегрального поглощения, обусловленного полосой 1012 см^{-1} , (I_{1012}^{eq}) в зависимости от температуры отжига для исходных (1) и обработанных в атмосфере водорода при 1200°C (2) образцов кремния. Сплошная линия — расчет по формуле (5) при значении энергии связи кислородных димеров 0.23 эВ .

Так как образование кислородных димеров представляет собой первый этап всех явлений, связанных с кластеризацией кислорода, важным вопросом является природа процессов, определяющих время жизни кислородных димеров и, соответственно, величину N_2^{eq} в кристаллах Si:(O, H). Известно, что в исходных кристаллах диссоциация O_{2i} становится доминирующим процессом при температурах выше 500°C [5], что приводит к $\tau_2 = 1/k_{-2}$ и квадратичной зависимости величины N_2^{eq} от концентрации кислорода. При температурах $\leq 400^\circ\text{C}$ процесс захвата подвижных димеров на O_i оказывается доминирующим. При этом $\tau_2 = 1/k_2 N_1$ и наблюдается линейная зависимость квазиравновесной концентрации димеров от концентрации кислорода [17]. Проведенные исследования показали, что процесс захвата димеров на O_i не является доминирующим в гидрогенизированных кристаллах в температурном интервале $280\text{--}375^\circ\text{C}$. Как было установлено, зависимость N_2^{eq} от N_1 является близкой к квадратичной даже при таких низких температурах, как 300°C . Кроме того, в исследованном температурном интервале наблюдалось значительное возрастание N_2^{eq} с понижением температуры, в то время как в исходном материале имеет место противоположная зависимость (рис. 4).

Это означает, что в гидрогенизированных кристаллах процесс диссоциации кислородных димеров ускоряется сильнее, чем процесс их захвата, т.е. $k_{-2} \gg k_2 N_1$ даже при температурах $300\text{--}400^\circ\text{C}$. Этот эффект можно объяснить следующим образом. Согласно принципу детального равновесия [33],

$$k_{-2} = k_1 \frac{N_{\text{SO}} g_1}{g_2} \exp\left(-\frac{E_{b2}}{kT}\right), \quad (4)$$

где N_{SO} — число возможных состояний для межузельного атома кислорода в единице объема кристалла Si

($N_{\text{SO}} = 10^{23} \text{ см}^{-3}$), g_1 и g_2 — число возможных эквивалентных положений с минимумом энергии для O_i и O_{2i} соответственно в единичной ячейке кристалла кремния, E_{b2} — энергия связи комплекса O_{2i} . Так как $k_1 = 4\pi r_1 D_1^{\text{eff}}$, то и $k_{-2} \sim D_1^{\text{eff}}$, т.е. величина скорости обратной реакции возрастает в такой же мере, как и скорость прямой реакции, пропорционально возрастанию эффективного коэффициента диффузии кислорода.

Для случая $k_{-2} \gg k_2 N_1$ уравнение (2) с учетом (4) трансформируется в

$$N_2^{\text{eq}} = k_1 N_1^2 / k_{-2} = \frac{N_1^2 g_2}{N_{\text{SO}} g_1} \exp\left(\frac{E_{b2}}{kT}\right). \quad (5)$$

Из выражения (5) следует, что для рассматриваемого случая ($k_{-2} \gg k_2 N_1$) квазиравновесная концентрация димеров определяется только концентрацией кислорода, энергией связи димеров и температурой, т.е. не зависит от содержания водорода N_{H} (N_{H} влияет только на коэффициент диффузии кислорода). Сплошная кривая на рис. 4 рассчитана по формуле (5) при значении энергии связи димеров 0.23 эВ.

Представленные на рис. 4 зависимости и их интерпретация позволяют объяснить обнаруженный ранее эффект существенного возрастания степени влияния водорода на процессы, связанные с кластеризацией кислорода, при понижении температуры термообработки [8,32]. В частности, было установлено: если при температуре 450°C скорость генерации термодоноров ускорена в гидрогенизированных кристаллах по сравнению с исходными в 5 раз, то при температуре 350°C это отношение возрастает до 200 раз [32]. Принимая во внимание, что начальным этапом всех процессов, связанных с распадом твердого раствора кислорода в кристаллах Si, является образование кислородных димеров, этот эффект можно объяснить возрастанием при понижении температуры разности между квазистационарной концентрацией димеров в гидрогенизированных кристаллах и в кристаллах, не содержащих водорода (рис. 4).

Рассмотрим теперь возможные механизмы взаимодействия примесных атомов H и O, которые могут приводить к ускоренной диффузии кислорода, и вопрос о стабильности эффекта влияния водорода на диффузию O. Как уже отмечалось, ранее было установлено, что практически весь водород, введенный в высококачественные кристаллы Cz-Si путем высокотемпературной прямой диффузии, при комнатной температуре находится в виде молекул H_2 [22–24]. Энергия связи молекулы H_2 в решетке Si экспериментально не определена. Согласно некоторым косвенным оценкам и теоретическим расчетам, наиболее вероятное значение этой величины $E_b = 1.6 \text{ эВ}$ [33]. Расчет показывает, что при таком значении E_b при температуре 300°C доля атомарного водорода будет составлять лишь $\sim 0.01\%$ от полной концентрации водорода (при полной концентрации водорода $N_{\text{H}\Sigma} = 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$) в виде одиночных атомов и молекул H_2 , т.е. и при $T = 300^\circ\text{C}$ практически весь подвижный водород находится в виде молекул H_2 . Однако

на данном этапе исследований нельзя утверждать однозначно, какой именно формой подвижных водородсодержащих частиц, атомарной или молекулярной, обусловлена ускоренная диффузия кислорода. Вероятность взаимодействия двух частиц пропорциональна произведению концентрации этих частиц на коэффициент их диффузии. Так как коэффициент диффузии одиночных атомов водорода ($D_{\text{H}} = 9.4 \cdot 10^{-3} \exp(-0.48/kT)$ [33–35]) при $T = 300^\circ\text{C}$ превышает коэффициент диффузии H_2 ($D_{\text{H}_2} = 2.6 \cdot 10^{-4} \exp(-0.78/kT)$ [22]) в $1.6 \cdot 10^4$ раз, то в отсутствие барьера для захвата вероятность взаимодействия одиночных атомов водорода и кислорода будет сравнимой с вероятностью взаимодействия O_i с H_2 . Неясным остается также вопрос, каждое ли взаимодействие кислорода с водородсодержащей частицей приводит к разрыву связи Si–O и прыжку атома O в соседнее межузельное положение. Таким образом, вопрос о механизме водородо-кислородного взаимодействия, приводящего к ускоренной диффузии атомов O, пока остается открытым и требует дальнейших исследований.

Как видно из рис. 3, концентрация молекул водорода, введенных в кристаллы путем высокотемпературной диффузии, падает в течение отжига кристаллов при температуре 300°C. Расчет показывает, что толщина приповерхностного слоя, из которого водород уходит вследствие обратной диффузии в атомарной или молекулярной форме, не превышает 1 мм после термообработки при $T = 300^\circ\text{C}$ в течение 10 ч. Так как толщины исследованных образцов были более 6 мм, наблюдаемое изменение концентрации молекул H_2 нельзя объяснить уходом подвижных водородсодержащих частиц на поверхность. Можно предполагать, что водород остается в объеме кристаллов в форме стабильных водородсодержащих комплексов. Действительно, ранее было обнаружено, что водород входит в состав мелких однозарядных доноров, образующихся в гидрогенизированных кристаллах в результате термообработки при $T = 350^\circ\text{C}$ [36]. В настоящей работе найдено, что исчезновение молекул водорода при отжиге кристаллов Si:(O, H) в интервале температур 280–375°C сопровождается появлением полос поглощения при 1956.2, 2131.5, 2191.9 и 2202.8 см^{-3} . Эти полосы наблюдались в гидрогенизированных кристаллах и ранее [37–39], однако до сих пор они не идентифицированы. Известно, что полосы поглощения в этой области характерны для валентных колебаний, обусловленных связями Si–H в окрестности межузельных или вакансионных дефектов решетки кремния [40,41]. Комплексы водорода с собственными дефектами решетки могут быть достаточно устойчивыми (до 600°C и выше) и в течение долгого времени могут являться источником появления подвижных атомов водорода в решетке Si. Это позволяет объяснить длительное действие водорода, введенного в кристаллы Cz-Si путем высокотемпературной прямой диффузии, на процессы, связанные с кластеризацией кислорода при температурах 350–450°C [5].

4. Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что легирование водородом кристаллического кремния, выращенного по методу Чохральского, приводит к значительному возрастанию скоростей генерации и квазистационарных концентраций малых кислородных кластеров (димеров, тримеров, бистабильных термодоноров) при термообработках кристаллов в области температур 280–375°C. В кристаллах Si: (O, H) детально изучена кинетика накопления кислородных димеров. Определены характеристические времена формирования этих комплексов и на основании теории диффузионно-контролируемых реакций рассчитан эффективный коэффициент диффузии кислорода. Показано, что в кристаллах Si, содержащих водород в концентрациях 10^{15} – 10^{16} см⁻³, при $T = 300^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии кислорода в 10^5 – 10^6 раз превышает таковую величину в кристаллах с низким содержанием водорода.

Найдено, что водород увеличивает в одинаковой мере скорости как прямых, так и обратных реакций, связанных с процессами кластеризации кислорода. Как следствие, квазиравновесная концентрация малых кислородных кластеров не зависит от концентрации водорода, когда последняя превышает некоторую критическую величину, а определяется только энергией связи комплексов и температурой. Полученные результаты позволяют качественно объяснить температурную зависимость эффекта водородного ускорения процессов потери межузельного кислорода и генерации термодоноров.

Обнаружено, что исчезновение подвижных водородсодержащих частиц (H, H₂) при термообработке кристаллов Si в области температур 300–375°C сопровождается образованием новых оптически активных центров. Полосы поглощения, связанные с этими центрами, характерны для валентных колебаний, обусловленных связями Si–H в окрестности межузельных или вакансионных дефектов решетки кремния.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и гранта INTAS-Беларусь 97-0824.

Список литературы

- [1] *Oxygen in Silicon*, ed. by F. Shimura [Semiconductors and Semimetals (Academic, London, 1994) v. 42].
- [2] *Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon*, ed. by R. Jones (Kluwer Academic, Dordrecht, 1996) [NATO ASI Ser., 3. High Technology, v. 17].
- [3] A.R. Brown, M. Clayborn, R. Murray, P.S. Nandhra, R.C. Newman, J.H. Tucker. *Semicond. Sci. Technol.*, **3**, 591 (1988).
- [4] R.C. Newman, J.H. Tucker, A.R. Brown, S.A. McQuaid. *J. Appl. Phys.*, **70**, 3061 (1991).
- [5] S.A. McQuaid, M.J. Binns, C.A. Londos, J.H. Tucker, A.R. Brown, R.C. Newman. *J. Appl. Phys.*, **77**, 1427 (1995).
- [6] H.J. Stein, S. Hahn. *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 63 (1990).
- [7] H.J. Stein, S. Hahn. *J. Appl. Phys.*, **75**, 3477 (1994).
- [8] A. Hara, M. Koizuka, M. Aoki, T. Fukuda, H. Yamada-Kaneta, H. Mori. *Japan. J. Appl. Phys.*, **33**, 5577 (1994).
- [9] В.П. Маркевич, Л.И. Мурин, А.Г. Литвинко. *Письма ЖТФ*, **19** (19), 39 (1993).
- [10] В.П. Маркевич, Л.И. Мурин. *ФТП*, **30**, 265 (1996).
- [11] S.K. Estreicher. *Phys. Rev. B*, **41**, 9886 (1990).
- [12] R. Jones, S. Oberg, A. Umerski. *Mater. Sci. Forum*, **83–87**, 551 (1992).
- [13] M. Ramamoorthy, S.T. Pantelides. In: *Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon*, ed. by R. Jones (Kluwer Academic, Dordrecht, 1996) [NATO ASI Ser., 3. High Technology, v. 17. p. 197].
- [14] M. Ramamoorthy, S.T. Pantelides. *Sol. St. Commun.*, **106**, 243 (1998).
- [15] B. Bech Nielsen, K. Tanderup, M. Budde, K.B. Nielsen, J.L. Lindstrom, R. Jones, S. Oberg, B. Hourahine, P. Briddon. *Mater. Sci. Forum*, **258–263**, 391 (1997).
- [16] L.I. Murin, T. Hallberg, V.P. Markevich, J.L. Lindstrom. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 93 (1998).
- [17] T. Hallberg, J.L. Lindstrom, L.I. Murin, V.P. Markevich. *Mater. Sci. Forum*, **258–263**, 361 (1997).
- [18] S. Oberg, C.P. Ewels, R. Jones, T. Hallberg, J.L. Lindstrom, L.I. Murin, P.R. Briddon. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2930 (1998).
- [19] J.L. Lindstrom, T. Hallberg. *J. Appl. Phys.*, **77**, 2684 (1995).
- [20] T. Hallberg, J.L. Lindstrom. *J. Appl. Phys.*, **79**, 7550 (1996).
- [21] R.E. Pritchard, M.J. Ashwin, R.C. Newman, J.H. Tucker, E.C. Lightowers, M.J. Binns, S.A. McQuaid, R. Falster. *Phys. Rev. B*, **56**, 13 118 (1997).
- [22] V.P. Markevich, M. Suezawa. *J. Appl. Phys.*, **83**, 2988 (1998).
- [23] V.P. Markevich, M. Suezawa, L.I. Murin. *Mater. Sci. Eng. B*, **58**, 26 (1999).
- [24] R.E. Pritchard, M.J. Ashwin, J.H. Tucker, R.C. Newman. *Phys. Rev. B*, **57**, R15048 (1998).
- [25] A. Baghdadi, W.M. Bullis, M.C. Croarkin, Y. Li, R.I. Sease, R.W. Series, P. Stallhofer, M. Watanabe. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2015 (1989).
- [26] M. Pesola, J. Von Boehm, R.M. Nieminen. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4022 (1999).
- [27] L.I. Murin, V.P. Markevich. In: *Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon*, ed. by R. Jones (Kluwer Academic, Dordrecht, 1996) [NATO ASI Ser., 3. High Technology, v. 17. p. 329].
- [28] B. Pajot. In: *Oxygen in Silicon*, ed. by F. Shimura [Semiconductors and Semimetals (Academic, London, 1994) v. 42. chap. 6].
- [29] P. Wagner, J. Hage. *Appl. Phys. A*, **49**, 123 (1989).
- [30] V.P. Markevich, M. Suezawa, K. Sumino. *Mater. Sci. Forum*, **196–201**, 915 (1995).
- [31] B. Hourahine, R. Jones, S. Oberg, P.R. Briddon. *Mater. Sci. Forum*, **258–263**, 277 (1997).
- [32] R.C. Newman. In: *Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon*, ed. by R. Jones (Kluwer Academic, Dordrecht, 1996) [NATO ASI Ser., 3. High Technology, v. 17. p. 19].
- [33] C. Herring, N.M. Johnson. In: *Hydrogen in Semiconductors*, ed. by J.I. Pankove and N.M. Johnson [Semiconductors and Semimetals (Academic, San Diego, 1991) v. 34, chap. 10].
- [34] A. Van Wieringen, N. Warmholtz. *Physica (Amsterdam)*, **22**, 849 (1956).
- [35] Yu.V. Gorelkinskii, N.N. Nevinnyi. *Mater. Sci. Eng. B*, **36**, 133 (1996).

- [36] S.A. McQuaid, R.C. Newman, E.C. Lightowers. *Semicond. Sci. Technol.*, **9**, 1730 (1994).
- [37] M.W. Qi, G.R. Bai, T.S. Shi, L.M. Xie. *Mater. Lett.*, **3**, 467 (1985).
- [38] B. Pajot, B. Clerjaud, Z.-J. Xu. *Phys. Rev. B*, **59**, 7500 (1999).
- [39] N. Fukata, M. Suezawa. *J. Appl. Phys.*, **86**, 1848 (1999).
- [40] S.J. Pearton, J.W. Corbett, M. Stavola. *Hydrogen in Crystalline Semiconductors* [Springer Ser. Mater. Sci., 16 (Springer, Berlin, 1992)].
- [41] S.Zh. Tokmoldin, B.N. Mukashev, Kh.A. Abdulin, Yu.V. Gorelinskii. *Physica B: Condens. Matter*, **273–274**, 204 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

Early stages of oxygen precipitation in silicon: effect of hydrogen

V.P. Markevich, L.I. Murin, J.L. Lindström*, M. Suezawa#

Institute of Solid State and Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Belarus,
220072 Minsk, Belarus

*Lund University, Department of Solid State Physics,
S-221 00 Lund, Sweden

#Institute for Materials Research, Tohoku University,
Sendai 980-8577, Japan

Abstract Formation of small oxygen clusters under heat-treatment at temperatures 280–375°C has been studied in a crystalline silicon doped with hydrogen by a high temperature in-diffusion. It is found that the presence of hydrogen in $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ concentrations results in significant enhancement (up to 10^6 times at $T \leq 300^\circ\text{C}$) of the oxygen diffusivity in Si crystals. Possible interaction mechanisms of O and H impurity atoms and the reason for hydrogen enhanced oxygen diffusion in silicon are being discussed.