

## Проверка применимости модели моновалентного дефекта для описания свойств комплекса вакансия–кислород в кремнии

© Л.Ф. Макаренко<sup>†</sup>

Белорусский государственный университет,  
220050 Минск, Белоруссия

(Получена 9 февраля 2000 г. Принята к печати 30 марта 2000 г.)

Исследованы температурные зависимости концентрации носителей заряда в кристаллах кремния *n*-типа проводимости, выращенных по методу Чохральского и облученных гамма-квантами <sup>60</sup>Со. Проведен анализ применимости модели моновалентного дефекта с уровнем вблизи  $E_c - 0.17$  эВ для описания свойств А-центра в кристаллах *n*-Si. Показано, что модель не согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Высказано предположение, что А-центр имеет в верхней половине запрещенной зоны два уровня: акцепторный вблизи  $E_c - 0.16$  эВ и донорный вблизи  $E_c - 0.20$  эВ. Это предположение согласуется с данными, полученными с использованием магнитно-спектроскопических методов.

Структура комплекса кислород-вакансия в кремнии (А-центр) известна уже давно [1], но многие его свойства все еще не находят удовлетворительного объяснения. Одним из таких свойств является чрезвычайно высокая рекомбинационная активность А-центра, проявляемая вследствие весьма больших сечений захвата как электронов ( $\sigma_n$ ), так и дырок ( $\sigma_p$ ) [2]. Согласно [2,3], теория многофононных переходов не позволяет объяснить столь высокие значения сечений захвата носителей на акцепторное состояние А-центра (по крайней мере для  $\sigma_p$ ). Причины такого несоответствия теории и экспериментальных данных все еще не ясны. Одна из них может заключаться в неприменимости теории многофононных переходов к вакансионным центрам [2]. Однако, возможно, несоответствие возникает из-за того, что наши представления об А-центре в кремнии *n*-типа как о простом моновалентном дефекте не соответствуют действительности.

Эти представления возникли прежде всего на основании данных холловских измерений, из которых было установлено, что А-центр имеет акцепторный уровень  $E_A(-/0) \approx E_c - 0.17$  эВ [4,5]. Чаще всего (см. [16]) цитируется значение энергии ионизации, полученное Вертхеймом в [4]:  $\Delta E_A = 0.160 + 1.1 \cdot 10^{-4} T$ , эВ, где, как обычно,  $\Delta E_A = E_c - E_A(-/0)$ . В работе [5] был проведен более детальный анализ данных холловских измерений. Оказалось, что значения энтальпии ( $\Delta H_A$ ) и энтропии ( $\Delta S_A$ ) ионизации А-центра, полученные для материалов, имеющих разные соотношения между концентрациями доноров и компенсирующих радиационных дефектов, могут существенно различаться. Поэтому наряду с определением значений  $\Delta H_A$  и  $\Delta S_A$  желательно проводить какую-либо оценку адекватности описания экспериментальных данных при помощи используемой функции заполнения. К сожалению, такой оценки не было сделано в полной мере ни в указанных выше, ни в многочисленных последующих работах, посвященных изучению А-центра при помощи эффекта Холла.

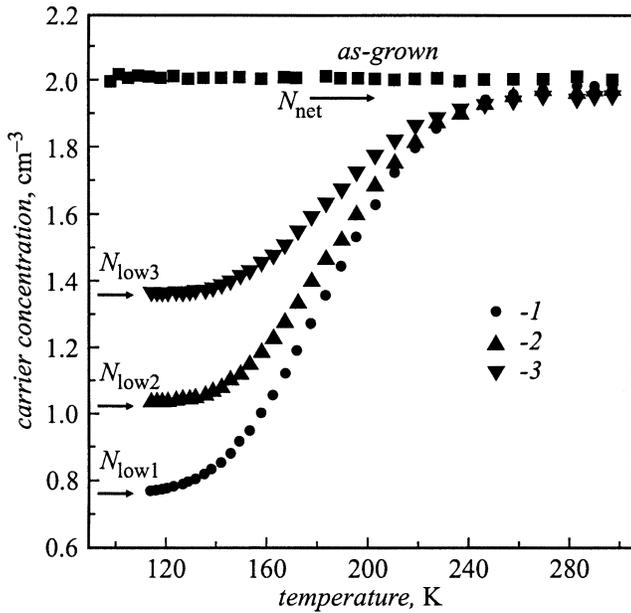
Результаты работ, посвященных емкостным исследованиям радиационных дефектов в кремнии, также не позволяют судить об адекватности модели моновалентного дефекта. Параметры А-центра, определенные различными авторами, имеют весьма большой разброс, который, на наш взгляд, превышает ожидаемый. Так, в [7] для  $\Delta H_A$  приводят значение 0.15 эВ, а в материалах для кремниевых детекторов  $\Delta H_A = 0.19$  эВ [8]. Кроме того, влияние электрического поля *p*-*n*-перехода на скорость эмиссии электронов с акцепторного уровня А-центра [9,10] затрудняет интерпретацию данных, полученных при исследовании барьерных структур с различными концентрациями примесей.

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные не позволяют утверждать, что модель моновалентного дефекта достаточна для описания функции заполнения А-центра в кремнии *n*-типа проводимости. Следовательно, эта модель должна рассматриваться только как гипотеза, требующая проверки. Такая проверка и составляет предмет настоящей работы.

Исследовался монокристаллический кремний *n*-типа, выращенный по методу Чохральского, с удельным сопротивлением 20 Ом·см, концентрацией кислорода  $[O] = 0.9 \times 10^{18}$  см<sup>-3</sup> и углерода  $[C] = 5 \times 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Измерялись температурные ( $T = 78 - 320$  К) зависимости коэффициента Холла ( $R_H$ ). Концентрация носителей заряда ( $n$ ) рассчитывалась по стандартной формуле  $n = A_H(T)/eR_H$ , где  $A_H(T)$  — холл-фактор. Температурная зависимость холл-фактора аппроксимировалась полиномом, аналогично тому, как это делалось в [5,11].

Для введения А-центров образцы облучались гамма-квантами <sup>60</sup>Со. Доза облучения выбиралась в соответствии с условием слабой компенсации, чтобы концентрация А-центра ( $N_A$ ) была меньше концентрации легирующей примеси фосфора ( $N_p$ ). Согласно многочисленным экспериментальным данным [2,12–14], в слабо легированных ( $n < 10^{16}$  см<sup>-3</sup>) кристаллах кремния *n*-типа, выращенных по методу Чохральского и облученных гамма-квантами <sup>60</sup>Со, А-центр является превалирующим электрически активным дефектом, а концентрация остальных центров с уровнями в верхней половине запрещенной зоны пренебрежимо мала.

<sup>†</sup> Факс: (017)2265548  
E-mail: makarenko@fpm.bsu.minsk.by



**Рис. 1.** Температурные зависимости концентрации носителей заряда в кристалле кремния сразу после облучения гамма-квантами  $^{60}\text{Co}$  дозой  $\Phi = 2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (1) и после отжига при  $352^\circ\text{C}$  в течение 15 (2) и 40 мин (3).

На рис. 1 приведены температурные зависимости концентрации электронов  $n(T)$  для одного из исследованных образцов, измеренные как сразу после облучения, так и после нескольких циклов изотермического отжига при  $352^\circ\text{C}$ . В результате облучения вводится радиационный дефект с уровнем вблизи  $E_c - 0.18 \text{ эВ}$ , обозначаемый далее как  $E(0.18)$ . Простейший способ идентификации дефектов из холловских данных заключается в определении его уровня по положению уровня Ферми ( $F_{1/2}$ ) при температуре, для которой функция заполнения дефекта равна  $1/2$ , и, следовательно, соответствует концентрация электронов  $n = (N_{net} - N_{low})/2$  ( $N_{net}$  и  $N_{low}$  указаны на рис. 1). Во всех кристаллах для  $E(0.18)$  получено значение  $F_{1/2} = E_c - 0.183 \text{ эВ}$ , которое согласуется с данными работ [4,11]. Температура и постоянная времени отжига  $E(0.18)$  также согласуются с результатами, полученными при исследовании А-центра методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и инфракрасной (ИК) спектроскопии [15–16], что служит дополнительным подтверждением идентификации исследуемого центра как комплекса кислород–вакансия.

Вначале проведем анализ применимости одноуровневой модели, используя дифференциальную методику [17]. Согласно [17], параметры дефекта можно определить из зависимости от уровня Ферми ( $F$ ) величины

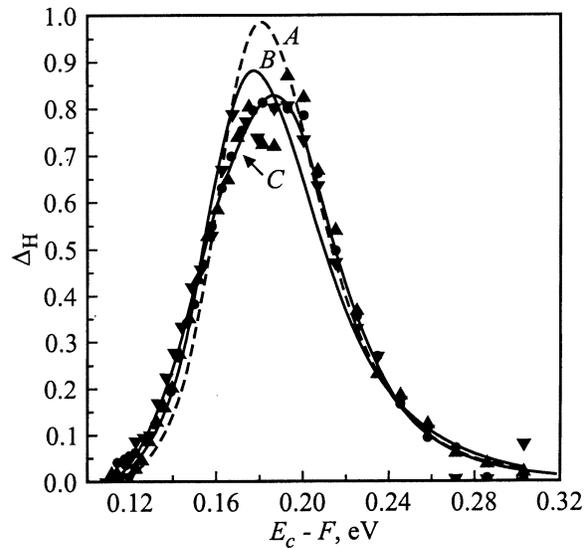
$$D_H = \frac{4}{N_A} kT \frac{dn}{dF}. \quad (1)$$

Численная аппроксимация  $D_H$  в настоящей работе выбиралась в виде

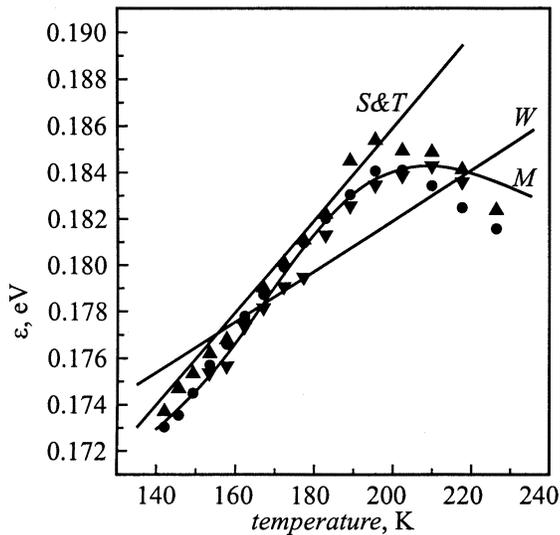
$$\Delta_H = \frac{2}{N_A} kT_i \left[ \frac{\Delta n_i}{\Delta F_i} + \frac{\Delta n_{i+1}}{\Delta F_{i+1}} \right], \quad (2)$$

где  $\Delta n_i = n_{exp}(T_i) - n_{exp}(T_{i-1})$  и  $\Delta F_i = F_{exp}(T_i) - F_{exp}(T_{i-1})$ , а  $n_{exp}(T_i)$  и  $F_{exp}(T_i)$  есть экспериментально определенные значения концентрации и уровня Ферми соответственно. Такая аппроксимация позволяет частично сглаживать колебания  $\Delta_H$ , возникающие вследствие случайных ошибок эксперимента.

Максимальное значение  $\Delta_H$  для моновалентного дефекта с  $\Delta S_A = 0$  должно быть практически равно единице [17,18]. Однако для А-центра максимальное значение  $\Delta_H$  существенно ниже единицы (см. рис. 2). Это может свидетельствовать о том, что  $\Delta S < 0$  [18]. Действительно, зависимость  $\Delta_H(F)$ , рассчитанная для значений  $\Delta H_A$  и  $\Delta S_A$ , приведенных в [4], значительно лучше согласуется с экспериментальными данными, чем аналогичная зависимость, рассчитанная для  $\Delta H_A = F_{1/2}$  и  $\Delta S_A = 0$  (см. рис. 2). Но ни та ни другая кривая, рассчитанные по одноуровневой модели, не могут удовлетворительно описать экспериментальные данные во всем исследуемом интервале температур. Так, например, если кривая А хорошо описывает высокотемпературную часть экспериментальной зависимости, то кривая В — только ее низкотемпературную часть.



**Рис. 2.** Зависимости величины  $\Delta_H$  от расстояния между дном зоны проводимости ( $E_c$ ) и уровнем Ферми ( $F$ ). Обозначения экспериментальных кривых те же, что и на рис. 1. Расчетные кривые  $\Delta_H$  вычислялись на основании уравнения электронейтральности по одноуровневой модели для значений  $\Delta H_A = 0.183 \text{ эВ}$  и  $\Delta S_A = 0$  (А) и с параметрами, взятыми из [4]:  $\Delta H_A = 0.160 \text{ эВ}$  и  $\Delta S_A = -1.25 \text{ кэВ/К}$  (В); а также по модели дивалентного центра с параметрами, взятыми из [21]:  $\Delta H_1 = 0.158 \text{ эВ}$  и  $\Delta S_1 = -0.5 \text{ кэВ/К}$ ,  $\Delta H_2 = 0.205 \text{ эВ}$  и  $\Delta S_2 = 0.4 \text{ кэВ/К}$  (С).



**Рис. 3.** Температурные зависимости величины  $\varepsilon(T)$ . Обозначения экспериментальных кривых те же, что и на рис. 1. Прямыми показаны зависимости  $\Delta E_A(T)$ , построенные по данным работ [4] —  $\Delta H_A = 0.160$  эВ,  $\Delta S_A = -1.25k$  эВ/К (*W*) и [5] —  $\Delta H_A = 0.146$  эВ,  $\Delta S_A = -2.3k$  эВ/К (*S&T*); а кривая *M* рассчитана по модели дивалентного центра с параметрами, взятыми из [21]:  $\Delta H_1 = 0.158$  эВ и  $\Delta S_1 = -0.5$  эВ/К,  $\Delta H_2 = 0.205$  эВ и  $\Delta S_2 = 0.4$  эВ/К.

Причина несоответствия расчетных и экспериментальных зависимостей  $\Delta H(T)$  становится ясной из рассмотрения температурных изменений величины

$$\varepsilon(T) = kT \ln \frac{N_c N_{net} - n}{n n - N_{low}}, \quad (3)$$

где  $N_c$  — эффективная плотность состояний в зоне проводимости. Согласно [19], для моновалентного дефекта  $\varepsilon(T) = \Delta E(T) = \Delta H_A - T\Delta S_A$ . Если речь не идет об очень низких температурах, и если начальная и конечная температуры измерений не отличаются более чем в 2–3 раза, то величины  $\Delta H_A$  и  $\Delta S_A$  можно считать практически постоянными и зависимость  $\Delta E(T)$  будет линейной [20]. Это предположение обычно принимается как постулат и может использоваться в качестве критерия применимости одноуровневой модели.

Экспериментальные кривые  $\varepsilon_{\text{exp}}(T)$  представлены на рис. 3. Здесь же построены зависимости  $\Delta E_A(T)$ , полученные в работах [4,5]. Как следует из рисунка, формула Вертгейма представляет собой линейную аппроксимацию зависимости  $\varepsilon_{\text{exp}}(T)$  во всем исследуемом интервале температур, а прямая, построенная согласно данным работы [5], есть очень хорошая линейная аппроксимация, но только ее низкотемпературного участка. Однако видно, что в целом экспериментальные кривые  $\varepsilon_{\text{exp}}(T)$  не могут быть описаны линейным законом. Следовательно, для объяснения экспериментальных данных холловских измерений необходимо предположить, что либо энергия ионизации А-центра имеет аномальную нелинейную зависимость от температуры, либо используемая модель

описания его свойств неприменима. Первое предположение, по-видимому, маловероятно с точки зрения физического смысла величин  $\Delta H_A$  и  $\Delta S_A$  [20]. Из второго следует необходимость использования более сложной модели для описания функции заполнения А-центра.

В [21] была предложена новая модель, в которой А-центр рассматривается как амфотерный дефект с акцепторным уровнем вблизи  $E_c - 0.16$  эВ и донорным вблизи  $E_c - 0.20$  эВ. Как видно из рис. 2 и 3, эта модель хорошо объясняет особенности экспериментальных зависимостей как  $\Delta_H(F)$ , так и  $\varepsilon(T)$ . Она позволяет также объяснить данные холловских измерений в кристаллах кремния, облученных большими дозами гамма-квантов (см. работу [22], в которой для А-центра наблюдался разброс энергий активации от 0.16 до 0.20 эВ). Кроме того, это предположение согласуется и с данными, полученными другими методами.

Простейшим тестом применимости модели двухвалентного дефекта к А-центру являются, по-видимому, данные ЭПР спектроскопии. А-центр является парамагнитным только в отрицательно заряженном состоянии (центр Si-B1) [1]. Тогда в соответствии с данной моделью концентрация центров Si-B1 в кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского, должна быть равна  $(N_{net} - N_{low})/2$ . В то же время из рис. 1 следует, что уменьшение концентрации примесных атомов фосфора в парамагнитном состоянии будет пропорционально величине  $N_{net} - N_{low}$ . Таким образом, следует ожидать, что рост амплитуды сигнала ЭПР, связанного с Si-B1, будет составлять только половину от уменьшения сигнала, связанного с донорами фосфора, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [23].

Если у А-центра имеется донорный уровень, то после облучения величина  $N_{net}$  должна была бы возрасти до значения  $N_{net}^{irr} = N_p + N_A$ , и после окончания ионизации А-центра мы наблюдали бы увеличение концентрации носителей заряда на величину  $N_A$  по сравнению с исходной концентрацией примеси фосфора. Поскольку такого увеличения не наблюдается, мы должны предположить, что одновременно с А-центром при облучении образуется еще один акцепторный дефект с практически той же самой скоростью введения. Более того, как следует из рис. 1, этот акцепторный центр должен также отжигаться совершенно идентично А-центру. Хотя, на первый взгляд, такая корреляция кажется маловероятной, однако логически ее можно ожидать для генетически связанных радиационных дефектов. Более того, именно такое поведение обнаружено из данных релаксационной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) для  $E(0.18)$  и ловушки для дырок  $H(0.42)$  [12].

Предполагается, что центр  $H(0.42)$  связан с комплексом  $C_iO_i$  [23–25]. В свою очередь корреляция в пространственном распределении А-центра и комплекса  $C_iO_i$  согласуется с результатами работы [26] об электронных переходах между этими центрами в облученном кремнии. Именно результатом действия этого

межпримесного механизма рекомбинации можно объяснить аномально высокую рекомбинационную активность комплекса кислород–вакансия в кремнии.

Таким образом, в настоящей работе показано, что представления об  $A$ -центре в кремнии, как о дефекте, имеющем только один акцепторный уровень в верхней половине запрещенной зоны, не соответствует экспериментальным данным измерений коэффициента Холла. Более удовлетворительной является модель, согласно которой  $A$ -центр в кремнии имеет акцепторный уровень вблизи  $E_c - 0.16$  эВ и донорный уровень вблизи  $E_c - 0.20$  эВ.

## Список литературы

- [1] G.D. Watkins, J.W. Corbett. Phys. Rev., **121**, 1001 (1961).
- [2] А.С. Зубрилов, С.В. Ковешников. ФТП, **25**, 1332 (1991).
- [3] С.М. Дикман. ФТП, **26**, 1427 (1992).
- [4] G.K. Wertheim. Phys. Rev., **106**, 1272 (1958).
- [5] E. Sonder, L.C. Templeton. J. Appl. Phys., **31**, 1279 (1960).
- [6] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *Точечные дефекты в полупроводниках* (М., Радио и связь, 1980) с. 95.
- [7] С.А. Londos. Phys. St. Sol. (a), **113**, 503 (1989).
- [8] Е.М. Вербицкая, В.К. Еремин, А.М. Иванов, Н.Б. Строкан. ФТП, **27**, 1113 (1993).
- [9] В.А. Komarov, V.I. Sopryakov. Phys. St. Sol. (a), **66**, 783 (1981).
- [10] K. Irmsher, H. Klose, K. Maas. Phys. St. Sol. (a), **75**, K25 (1983).
- [11] H.J. Stein, F.L. Vook. Phys. Rev., **163**, 790 (1967).
- [12] L.C. Kimerling. *Radiation Defects in Semicond.*, ed. by N.B. Urli and J.W. Corbett (Inst. of Physics and Phys. Soc., London, 1977) p. 221.
- [13] S.D. Brotherton, P.J. Bradley. J. Appl. Phys., **53**, 5720 (1982).
- [14] Л.С. Берман, В.Б. Воронков, А.Д. Ременюк, М.Г. Толстобров. ФТП, **21**, 140 (1987).
- [15] J.W. Corbett, G.D. Watkins. Phys. Rev. A, **135**, 1381 (1964).
- [16] B.G. Svensson, J.L. Lindstrom. Phys. Rev., B, **34**, 8709 (1986).
- [17] H.-J. Hoffmann. Appl. Phys., **19**, 307 (1979).
- [18] Л.Ф. Макаренко, В.П. Маркевич, Л.И. Мулин. ФТП, **19**, 1935 (1985).
- [19] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Наука, 1977) гл. 5.
- [20] J.A. Van Vechten, C.D. Thurmond. Phys. Rev. B, **14**, 3559 (1976).
- [21] Л.Ф. Макаренко. Докл. АН Беларуси, **40** (4), 59 (1996).
- [22] Н.А. Витовский, Т.В. Машовец, С.М. Рывкин. ФТТ, **4**, 2845 (1962).
- [23] G.D. Watkins, J.W. Corbett, R.M. Walker. J. Appl. Phys., **30**, 1198 (1959).
- [24] J.M. Trombetta, G.D. Watkins. Appl. Phys. Lett., **51**, 1103 (1987).
- [25] L.I. Murin. Phys. St. Sol. (a), **101**, K107 (1987).
- [26] A.M. Frens, M.T. Bennebroek, A. Zakrzewski, J. Schmidt, W.M. Chen, E. Janzen, J.L. Lindstrom, B. Monemar. Phys. Rev. Lett., **72**, 2939 (1994).

Редактор В.В. Чалдышев

## Testing validity of monovalent defect model for oxygen–vacancy complex in silicon

L.F. Makarenko

Belarus state University,  
220050 Minsk, Belarus

**Abstract** Temperature dependencies of charge carrier concentration has been investigated on Czochralski-grown  $n$ -type silicon crystals irradiated by Co-60 gamma-rays. The validity of the model of a monovalent defect with the energy level near  $E_c - 0.17$  eV has been examined to describe  $A$ -center properties in  $n$ -Si. This model is shown to be inconsistent with experimental data available. It is suggested that the  $A$ -center should have two levels in the upper part of Si band gap: an acceptor level is about  $E_c - 0.16$  eV and a donor one is about  $E_c - 0.20$  eV. This suggestion is consistent with data obtained with the help of magnetic spectroscopy methods.