

Мелкие термодоноры в монокристаллах кремния, легированных азотом

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

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

E-mail: icpm@mail.girmet.ru

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2001 г.
В окончательной редакции 6 августа 2001 г.)

Кристаллы кремния, выращенные методом Чохральского и легированные азотом, содержат мелкие термодоноры (МТД), отсутствующие в контрольных кристаллах. В процессе отжига при температурах 600 или 650°C концентрация МТД выходит на насыщение, и эта концентрация зависит от содержания азота N по закону $N^{1/2}$. Данный результат указывает на то, что МТД включает в свой состав только один атом азота, и наиболее вероятной моделью МТД-дефекта является комплекс NO_m межузельного атома азота и m атомов кислорода. Число m оценено по данным о температурной зависимости константы равновесия для реакции образования комплекса, в среднем $m = 3$.

Мелкие одиночные термодоноры с энергией ионизации от 35 до 37 meV наблюдались в монокристаллах кремния, полученных методом Чохральского, как непосредственно после выращивания кристаллов кремния, так и при последующих термообработках в широком интервале температур [1–8]. Этим дефектам соответствует несколько острых пиков в инфракрасном спектре, и они могут вносить существенный вклад в концентрацию носителей. Природа мелких термодоноров (МТД), наблюдаемых после низкотемпературного отжига (вблизи 470°C), не вполне понятна [2,3,7,8]. Возможно, что существует несколько центров разной химической природы, но с близкими мелкими уровнями. С другой стороны, МТД в постростовом состоянии и после отжига при средних температурах 600–700°C наблюдались только в кристаллах, содержащих высокую концентрацию кислорода и легированных азотом [1,3–6]. В этих случаях МТД определенно являются азотно-кислородными комплексами, и их свойства привлекают внимание многих исследователей. Область средних температур, используемая для генерации "азотных" МТД, примечательна тем, что в образцах кремния (не легированных азотом) происходят быстрый отжиг обычных (двойных) кислородных термодоноров и генерация так называемых новых — или вторых — кислородных термодоноров (НТД) [9,10]. Однако НТД возникают только после относительно долговременного отжига (по сравнению с быстрой генерацией МТД в образцах с примесью азота), поэтому два указанных типа термодоноров достаточно надежно разделены. Более того, согласно данным [11], в присутствии примеси азота образование НТД полностью подавлено даже при длительном отжиге. Следовательно, кинетику генерации МТД при 600–700°C можно исследовать просто по изменению концентрации носителей, не привлекая оптические методы. Основным источником полезной информации — возможность сравнения образцов с различной концентрацией азота в широком диапазоне

уровней легирования. Подобные данные позволяют судить о химическом составе МТД-дефектов.

1. Эксперимент

Для исследования использовались образцы из трех кристаллов кремния диаметром 150 mm, выращенных методом Чохральского в идентичных условиях. Два из них были легированы азотом с помощью введения нитрида кремния в расплав, а третий служил контрольным образцом. Исходная концентрация азота в расплаве N_0^* была 10^{18} cm^{-3} (для первого кристалла) и 10^{17} cm^{-3} (для второго). Коэффициент распределения K для примеси азота [12] гораздо меньше единицы: $K = 7 \cdot 10^{-4}$, и поэтому почти весь азот сохраняется в расплаве в процессе выращивания. Концентрация азота в расплаве N^* возрастает по мере увеличения доли g затвердевшего кремния, концентрация азота в кристалле ($N = KN^*$) повторяет это изменение

$$N = KN_0^*/(1 - g). \quad (1)$$

Она существенно возрастает по длине кристалла; в нашем случае — примерно в 5 раз от начальной до конечной части.

Другие характеристики кристаллов следующие: содержание кислорода почти однородно по длине и по радиусу и близко к $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (при использовании оптического калибровочного коэффициента $2.45 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), содержание углерода ниже оптического предела чувствительности ($3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), концентрация легирующей примеси бора составляет $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ или меньше.

Из исходных шайб (толщиной 1 mm), соответствующих различным позициям в кристалле g , были вырезаны прямоугольные образцы длиной 12 mm и шириной 3 mm. Образцы подвергались изотермическому отжигу при нескольких температурах (в основном при 600 или 650°C).

Концентрация носителей тока при комнатной температуре (в одних случаях электронов n_r , в других — дырок p_r) определялась с помощью эффекта Холла. Для контроля положения энергетического уровня термодоноров на некоторых образцах измерялась температурная зависимость эффекта Холла до температуры жидкого гелия.

Концентрация МТД (однозарядных мелких доноров), обозначаемая далее N_s , вычислялась как $N_s = N_B + n_r$ (для образцов n -типа) или как $N_s = N_B - p_r$ (для образцов p -типа). Для определения концентрации акцепторных центров бора N_B некоторые образцы, взятые в постростовом состоянии, отжигались при 900°C в течение 5 или 10 мин для устранения ростовых термодоноров. Эти образцы всегда имели проводимость p -типа, и для них проводилось стандартное [13] раздельное определение N_B и (обычно небольшой) остаточной концентрации компенсирующих доноров на основе измерений эффекта Холла в интервале от комнатной температуры до 15 K .

2. Результаты

Пример температурной зависимости концентрации электронов $n(T)$ по данным измерения эффекта Холла приведен на рис. 1 для образца с относительно высоким содержанием азота после термообработки при 600°C . Убывание n при низких температурах обусловлено захватом электронов мелким уровнем E_c — 36 meV , который согласуется с положением донорных уровней МТД, известным из оптических измерений [1–8].

Типичные кинетические кривые $N_s(t)$ (зависимость концентрации МТД от времени отжига) для образцов с разной концентрацией азота приведены на рис. 2 (отжиг при 600°C). В исходном (постростовом) состоянии эти образцы обычно имели проводимость n -типа благодаря присутствию ростовых термодоноров: как обычных (двойных) кислородных термодоноров, так и МТД. Од-

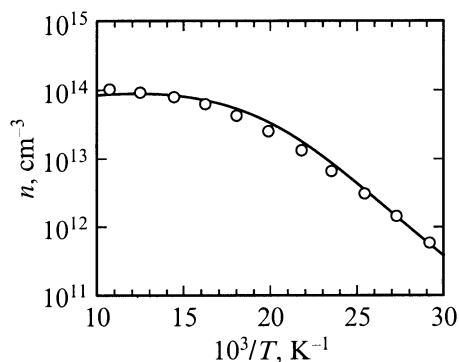


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации электронов по данным измерения эффекта Холла до температуры жидкого гелия. Образец с концентрацией азота $N = 2 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ был подвергнут термообработке при 600°C в течение 4 h. Низкотемпературная часть этой кривой соответствует мелкому донорному уровню 36 meV .

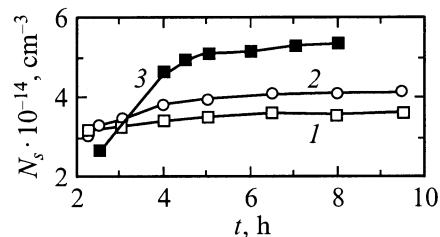


Рис. 2. Зависимость концентрации МТД от времени отжига при 600°C . Концентрация азота $N \cdot 10^{-14},\text{ cm}^{-3}$: 1 — 8, 2 — 11, 3 — 17.

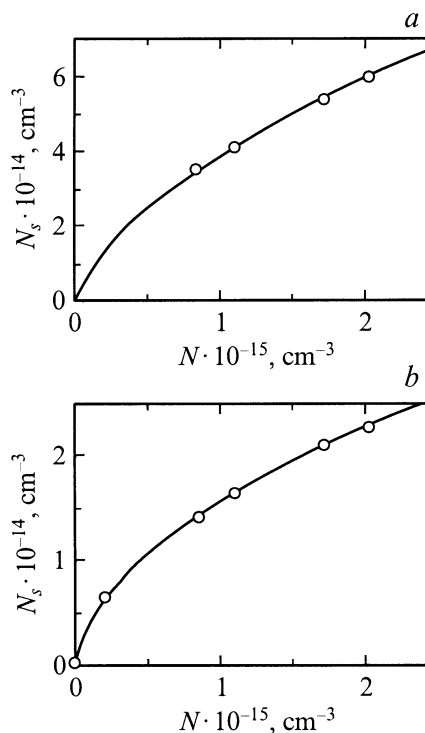


Рис. 3. Зависимость концентрации МТД на стадии насыщения (для интервала времен отжига 4–8 h) от содержания азота в образцах, отожженных при 600°C (a) и 650°C (b). Сплошные линии — расчетные кривые, полученные с помощью уравнения (7).

нако при 600°C двойные термодоноры быстро (в течение получаса) исчезают, и образцы приобретают проводимость p -типа. На этой стадии концентрация МТД меньше, чем концентрация акцепторов N_B . При дальнейшем увеличении длительности отжига n -тип проводимости восстанавливается благодаря увеличению концентрации N_s . Величина N_s достигает насыщения примерно после 6 h отжига. В образцах из контрольного кристалла отжиг при 600 или 650°C быстро приводил к проводимости p -типа, причем концентрация дырок была близка к концентрации акцепторов бора. Следовательно, в этом температурном интервале МТД не генерируются в отсутствие примеси азота.

Зависимость концентрации N_s (на стадии насыщения) от концентрации примеси азота N представлена на рис. 3. Эти данные были получены для двух температур отжига (600 и 650°C) и являются основным результатом настоящей работы. Оказалось, что N_s пропорциональна не концентрации азота N , а квадратному корню из N .

3. Обсуждение результатов

Хорошо известно, что азот в кремнии, полученном бестигельной зонной плавкой (т.е. с низким содержанием кислорода), существует при комнатной температуре преимущественно в молекулярной форме N_2 . Это относится как к образцам с имплантированным азотом [14], так и к кристаллам, легированным из расплава [5]. Наиболее вероятная форма молекулярного состояния — комплекс двух межузельных атомов азота [16]. При повышении температуры молекулярный азот N_2 частично диссоциирует на два межузельных атома, но в интервале температур вблизи 650°C молекулярная форма должна еще преобладать.

В пользу этого утверждения свидетельствуют данные [17] о коэффициенте диффузии азота D в бестигельном кремнии в температурном интервале 1000–1100°C. Предэкспоненциальный фактор в зависимости $D(T)$ оказался аномально велик ($2.7 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{s}$), в то время как для межузельных примесей в кремнии его величина $\sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$ [18]. Это аномально высокое значение легко объясняется, если предположить, что диффузия азота происходит путем переноса быстро диффундирующих межузельных атомов азота (имеющих коэффициент диффузии D_1), составляющих лишь малую фракцию от полной концентрации азота N . Концентрации двух форм азота C_1 (подвижная атомарная межузельная форма) и C_2 (малоподвижная молекулярная межузельная форма) связаны законом действующих масс

$$C_1^2/C_2 = \rho \exp(-E/kT), \quad (2)$$

где ρ равно по порядку величины плотности мест для межузельных атомов ($5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$), а E — энергия диссоциации молекулы. При преобладании молекулярной формы C_2 близка к $N/2$, и C_1 выражается как

$$C_1 \approx (\rho N/2)^{1/2} \exp(-E/2kT). \quad (3)$$

Диффузионный поток примеси (т.е. межузельных атомов) равен $-D_1 dC_1/dx$. Он выражается через градиент полной концентрации (dN/dx) в соответствии с (3). С другой стороны, этот поток равен $-D dN/dx$, где D — эффективный (измеряемый) коэффициент диффузии. Следовательно, $D = 0.5 D_1 C_1/N$. Полный предэкспоненциальный множитель этого выражения включает множитель, обусловленный коэффициентом диффузии D_1 (и имеющий "нормальное" значение), и добавочный фактор $(\rho/8N)^{1/2}$, по порядку величины равный 10^3 (для фактической концентрации азота в диффузионном эксперименте).

Таким образом, аномально большой предэкспоненциальный фактор в зависимости $D(T)$ свидетельствует в пользу относительно слабой диссоциации молекулярного азота при температурах ниже 1100°C и тем более в нашем температурном интервале (ниже 700°C). Теоретические расчеты энергий разных форм азота [19,20] приводят к еще более категоричному утверждению — о преобладании молекулярной формы вплоть до температуры плавления.

Следовательно, с учетом формулы (2) можно утверждать, что зависимость концентрации МТД от полной концентрации азота N по закону $N^{1/2}$ (рис. 3) указывает на существование одного межузельного атома азота в каждом МТД-дефекте. Концентрация межузельных атомов азота C_1 в равновесии с молекулярной формой пропорциональна $N^{1/2}$ (фактически эта зависимость должна быть скорректирована с учетом вклада МТД в полную концентрацию N , однако качественно закон $N^{1/2}$ выполняется при не слишком низком значении N). Атомарный азот реагирует с кислородом и образует МТД-комплексы NO_m , и их равновесная концентрация пропорциональна C_1 , а следовательно, $\sim N^{1/2}$. Данная модель МТД-дефектов согласуется с результатами [21] по расчету электронных свойств комплексов NO_m ; согласно этой работе, данные комплексы должны быть мелкими донорами при $m > 1$.

Семейство МТД включает несколько комплексов NO_m с разным "кислородным" размером m . Равновесная концентрация каждого такого комплекса N_{sm} выражается через концентрации реагентов C_1 (атомарного азота) и C (кислорода) по закону действующих масс аналогично (2)

$$C_1 C^m / N_{sm} = \rho^m \exp(-E_m/kT), \quad (4)$$

где E_m — энергия диссоциации комплекса NO_m на отдельные атомы.

Мы предполагаем, что на стадии насыщения концентрация МТД соответствует полному равновесию, когда оба равновесных соотношения (2) и (4) выполняются для всех членов МТД-семейства, вносящих основной вклад в N_s . Чтобы окончательно выразить концентрацию каждого МТД-дефекта N_{sm} через полные концентрации азота и кислорода, следует принять во внимание, что в кремнии с высокой концентрацией кислорода (полученном методом Чохральского) некоторая доля молекулярного азота подобно атомарному азота связана с кислородом, образуя, скорее всего, электрически неактивные комплексы N_2O [14,22]. Этот эффект проявляется в возникновении спутанных инфракрасных пиков, близких к вибрационным пикам молекулярной формы N_2 . Таким образом, молекулярный азот существует в двух формах (N_2 и N_2O), и соотношение их концентраций при температурах вблизи 650°C неизвестно. Однако это не приводит к существенному усложнению модели, если допустить, что концентрации двух указанных форм C_2 (для состояния N_2) и C_2^* (для состояния N_2O) находятся

в равновесном соотношении

$$C_2C/C_2^* = \rho \exp(-E^*/kT), \quad (5)$$

где E^* — энергия диссоциации N_2O -комплекса на N_2 и атом кислорода.

Полная концентрация азота N теперь включает вклад обеих молекулярных форм (N_2 и N_2O) и вклад всех МТД-дефектов (комплексов NO_m с разным m)

$$N = 2(C_2 + C_2^*) + N_s. \quad (6)$$

Комбинируя соотношения (2) и (4)–(6), получаем общее уравнение, связывающее концентрацию N_s (равную сумме всех индивидуальных вкладов N_{sm} комплексов с разным m) и полную концентрацию примеси азота N ,

$$N_s^2/(N - N_s) = R(C). \quad (7)$$

Здесь R — константа равновесия, величина \sqrt{R} выражается в виде суммы по всем МТД-дефектам с разным m . В частности, если преобладают МТД с одним определенным размером m , то

$$R(C) = \frac{0.5\rho(C/\rho)^{2m} \exp(\varepsilon_m/kT)}{1 + (C/\rho) \exp(E^*/kT)}, \quad (8)$$

где $\varepsilon_m = 2E_m - E$ — комбинация введенных выше энергий диссоциации. В общем случае, когда имеется несколько МТД-дефектов с разным m и со сравнимыми концентрациями, можно сохранить выражение (8), но трактовать число m в этой формуле как некоторый средний кислородный размер комплексов NO_m .

Величина константы равновесия R была определена на основе наилучшего описания кривых на рис. 3 уравнением (7). Соответствующие расчетные кривые показаны сплошными линиями на рис. 3. Определенная таким способом константа равновесия R равна $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ при 600°C и $5.7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ при 650°C .

Если полная концентрация азота N велика по сравнению с R , то азот существует преимущественно в молекулярной форме N_2 или N_2O , и доля электрически активной (донорной) формы NO_m невелика. Однако при низкой концентрации ($N \ll R$) донорная форма NO_m становится преобладающей, т.е. примесь азота имеет электрическую активность, равную почти 100%. Для нашего диапазона концентраций донорная форма хотя и не преобладает, но составляет заметную долю от полной концентрации азота.

3.1. Температурная зависимость константы равновесия и среднее число атомов кислорода в МТД. Основной массив данных был получен для температур отжига 600 и 650°C . Для некоторых других температур (590 , 620 и 680°C) концентрация МТД в области насыщения была измерена только для одной или двух концентраций азота. Этого было достаточно, чтобы определить константу равновесия R по уравнению (7). Полученная температурная зависимость R приведена на рис. 4. Она хорошо

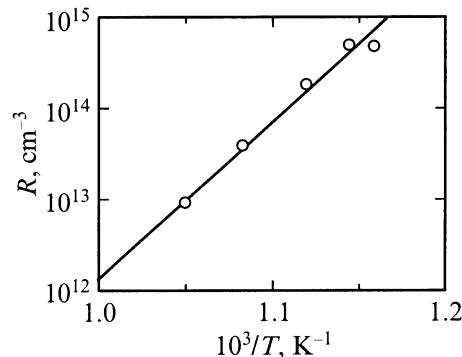


Рис. 4. Температурная зависимость константы равновесия R , характеризующей образование МТД-дефектов (комплексов NO_m).

аппроксимируется обычным экспоненциальным законом Аррениуса с энергией активации 3.3 eV и предэкспоненциальным фактором $4.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-3}$. Согласно формуле (8), функция $R(T)$ сводится к экспоненциальной, если один из молекулярных комплексов (либо N_2 , либо N_2O) преобладает над другим. Если преобладающей формой является N_2 , то предэкспоненциальный фактор в $R(T)$ равен $0.5\rho(C/\rho)^{2m}$, в противном случае он составляет $0.5\rho(C/\rho)^{2m-1}$. Зависимость от концентрации кислорода степенная (типа C^q), и численное значение предэкспоненциального фактора соответствует показателю $q = 5.5$. Два указанных выражения для этого фактора дают различную связь показателя q с размером комплекса m (либо $q = 2m$, либо $q = 2m - 1$), однако вычисленные отсюда значения m различаются лишь на 0.5 . Поэтому оценка для среднего размера m заключена в относительно узком интервале: от 2.75 до 3.25 . Отсюда можно заключить, что семейство МТД состоит в основном из комплексов NO_2 , NO_3 и NO_4 . Данный вывод находится в согласии с предсказаниями [21] электрическими свойствами комплексов NO_m (мелких доноров при $m > 1$).

3.2. Возможная кинетика генерации МТД. Выше использовались только равновесные параметры дефектов, участвующих в образовании МТД, и этот анализ не зависит от того, какие реакции между дефектами фактически приводят к формированию комплексов NO_m . Тип происходящих реакций влияет на характерное время, в течение которого достигается равновесие. Простейшим механизмом является диссоциация молекулярного азота и последующая реакция быстродиффундирующих межузельных атомов азота с кислородом с образованием комплексов NO (электрически неактивных согласно [21]). Дальнейшее укрупнение до NO_2 и далее (до состояния МТД) может происходить за счет диффузии атомов кислорода.

Характерное время τ присоединения атома кислорода в случае диффузионно-лимитируемой реакции опреде-

ляется известным выражением

$$1/\tau = 4\pi r D_O C, \quad (9)$$

где D_O — коэффициент диффузии кислорода [23], r — радиус захвата (порядка межатомного расстояния). Например, при 600°C $D_O = 3.3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ и характерное время присоединения τ составляет около 2.5 h. Эта оценка находится в согласии с экспериментальным временем выхода на насыщение (несколько часов при 600°C).

Начальная стадия формирования МТД (образование комплексов NO) может происходить и без диссоциации молекулярного азота N_2 , если энергия диссоциации слишком велика. В этом случае молекула N_2 может реагировать с быстродиффундирующим кислородным димером O_2 , и продуктом этой реакции являются два комплекса NO. Эти комплексы должны быть достаточно подвижными для того, чтобы разойтись на значительное расстояние в процессе термообработки.

Таким образом, данные, полученные и проанализированные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что мелкие однозарядные термодоноры (МТД), генерируемые в среднем диапазоне температур отжига (вблизи 650°C), являются комплексами примесей азота и кислорода — NO_m . Такой комплекс содержит один межузельный атом азота и m атомов кислорода. По-видимому, семейство МТД включает несколько комплексов с числом m от 2 до 4 (в среднем 3).

Установлено соотношение между концентрацией МТД (N_s) на стадии насыщения и полной концентрацией азота в кристалле N . Полное содержание азота N можно вычислить по измеренной величине N_s с помощью простой формулы

$$N = N_s + N_s^2/R. \quad (10)$$

Константа равновесия R была определена только для одной концентрации кислорода C . Однако R зависит от C по степенному закону C^q с показателем $q = 5.5$, что позволяет рассчитать R и при других значениях C .

Электрическая активность примеси азота обусловлена донорными дефектами NO_m . После отжига при средних температурах она довольно высока при концентрации азота ниже 10^{15} cm^{-3} . При еще меньших концентрациях азота может достигаться почти полная электрическая активность этой примеси.

Список литературы

- [1] M. Suezawa, K. Sumino, H. Harada, T. Abe. Jpn. J. Appl. Phys. **25**, 10, L859 (1986).
- [2] H. Navarro, J. Griffin, J. Wever, L. Genzel. Solid State Commun. **58**, 151 (1986).
- [3] J.A. Griffin, J. Hartung, J. Weber, H. Navarro, L. Genzel. Appl. Phys. **A48**, 1, 41 (1989).
- [4] A. Hara, T. Fukuda, T. Miyabo, I. Hirai. Appl. Phys. Lett. **54**, 7, 626 (1989).
- [5] A. Hara, M. Aoki, M. Koizuka, T. Fukuda. J. Appl. Phys. **75**, 6, 2929 (1994).
- [6] D. Yang, R. Fan, L. Li, D. Que, K. Sumino. Appl. Phys. Lett. **68**, 4, 487 (1996).
- [7] R.C. Newman, J.C. Tucker, N.G. Semaltianos, E.C. Lightowers, T. Gregorkiewicz, I.S. Zevenbergen, C.A.J. Amerlaan. Phys. Rev. **B54**, 10, R6803 (1996).
- [8] R.C. Newman, M.J. Ashwin, R.E. Pritchard, J.H. Tucker. Phys. Stat. Sol. (b) **210**, 519 (1998).
- [9] П.М. Гринштейн, Г.В. Лазарева, Е.В. Орлова, З.А. Сальник, В.И. Фистуль. ФТП **12**, 1, 68 (1978).
- [10] A. Kanamori, M. Kanamori. J. Appl. Phys. **50**, 12, 8095 (1979).
- [11] D. Yang, R. Fan, L. Li, D. Que, K. Sumino. J. Appl. Phys. **80**, 3, 1493 (1996).
- [12] Y. Yatsurugi, N. Akijama, Y. Endo, T. Nozaki. J. Electrochem. Soc. **120**, 7, 975 (1973).
- [13] Дж. Блекмор. Статистика электронов в полупроводниках. Мир, М. (1964). С. 392.
- [14] H.J. Stein. MRS Proc. **59**, 523 (1986).
- [15] T. Abe, H. Harada, N. Ozawa, K. Adomi. MRS Proc. **59**, 537 (1986).
- [16] F.B. Rasmussen, S. Oberg, R. Jones, C. Ewels, J. Goss, J. Miro, P. Deak. Mater. Sci. Eng. **B36**, 91 (1996).
- [17] T. Ito, T. Abe. Appl. Phys. Lett. **53**, 1, 39 (1988).
- [18] Б.И. Болтакс. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Наука, Л. (1972). С. 384.
- [19] H. Sawada, K. Kawakami. Phys. Rev. **B62**, 3, 1851 (2000).
- [20] H. Kageshima, A. Taguchi, K. Wada. Appl. Phys. Lett. **76**, 25, 3718 (2000).
- [21] G.P. Ewels, R. Jones, S. Oberg, J. Miro, P. Deak. Phys. Rev. Lett. **77**, 5, 865 (1996).
- [22] P. Wagner, R. Oeder, W. Zulehner. Appl. Phys. **A46**, 1, 73 (1988).
- [23] J. Mikkelsen. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **59**, 19 (1986).