

УДК 621.315.592

Образование „квазимолекул“ S_2 в кремнии, легированном серой

© В.Б. Шуман, Л.М. Порцель, А.Н. Лодыгин, Ю.А. Астров[¶]

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 9 сентября 2014 г. Принята к печати 15 сентября 2014 г.)

Исследована кинетика образования комплекса S_2 в кремнии, легированном серой. Показано сходство процесса образования „квазимолекулы“ халькогена в Si:S и Si:Se. Разница состоит в величине энергии связи в „квазимолекуле“ — для S_2 она в 1.5 раза ниже, чем для комплекса Se_2 .

1. Введение

Как известно, способность к образованию примесных комплексов является характерной чертой поведения халькогенов в кремнии [1,2]. В настоящее время количественные данные о процессах образования комплексов халькогена в этом полупроводнике исследованы только для примеси селена [3,4]. Цель настоящей работы состоит в исследовании кинетики образования в кремнии комплексов серы.

Сера в кремнии существует в виде: а) изолированных атомов замещения — двухзарядных доноров с энергиями ионизации S_0 (S_+) 0.32 эВ (0.61 эВ); б) „квазимолекул“, состоящих из двух атомов серы, находящихся в соседних узлах кристаллической решетки и также являющихся двухзарядными донорами с энергиями ионизации S_{20} (S_{2+})—0.187 эВ (0.371 эВ); в) более сложных комплексов S_x , состав которых окончательно не установлен, а энергия ионизации ~ 0.1 эВ [1]. Однако можно получить пренебрежимо малую концентрацию S_x , если, например, вводить серу в Si путем диффузии из паровой фазы при давлении паров серы ≤ 0.1 атм при температуре диффузии [5]. В работе [6] показано, что отжиг на воздухе образцов Si:S при высоких температурах (1340°C) ведет к распаду комплекса S_2 и росту концентрации S_1 . Но при этом суммарная концентрация электрически активной серы ($N_1 + 2N_2$) заметно убывает. Дополнительные эксперименты показали, что отжиг таких образцов на воздухе при температуре ниже 850°C позволяет сохранить полную концентрацию электрически активной серы и исследовать влияние отжига на соотношение концентраций S_1 и S_2 .

2. Методика эксперимента и результаты

Содержание в образцах атомарных, „квазимолекулярных“ а также более мелких (по энергии ионизации) донорных состояний серы S_x определялось с помощью измерений эффекта Холла в диапазоне 78–500 К и последующей обработки полученных данных. При этом учитывалась специфика статистики состояний центров S_1 и S_2 , которые являются двухзарядными глубокими донорами.

Исходным материалом служили пластины p -Si с удельным сопротивлением $7 \cdot 10^3$ и 450 Ом·см, толщиной 1 мм. Сера вводилась путем диффузии из паровой фазы при давлении пара серы 0.13 атм в запаянных кварцевых ампулах в течение 24 ч при 1200°C. Ампула вынималась из нагревателя и охлаждалась на воздухе в течение нескольких минут, в результате получался однородно легированный n -Si:S с концентрацией электрически активной серы $\sim 2 \cdot 10^{15}$ см⁻³. При этом соотношение концентраций S_1 и S_2 (соответственно N_1 и N_2) зависело от скорости охлаждения ампул с образцами. Далее отдельные пластины отжигались на воздухе при 1340°C в течение 1 ч и закаливались путем сбрасывания на полированную кварцевую пластину, находящуюся при комнатной температуре. В результате отжига и закалки получали $N_1 \sim 10 N_2$, $N_x \ll N_1, N_2$. После закалки пластины разрезались на образцы 10×12 мм, которые подвергались термообработке на воздухе при определенной температуре в интервале 650–850°C в течение различного времени с последующей закалкой.

Результаты термообработки для одного из режимов (700°C) представлены на рис. 1 и 2. На рис. 1 показан результат измерений эффекта Холла для исходного состояния и после 18-часового отжига, а на рис. 2 —

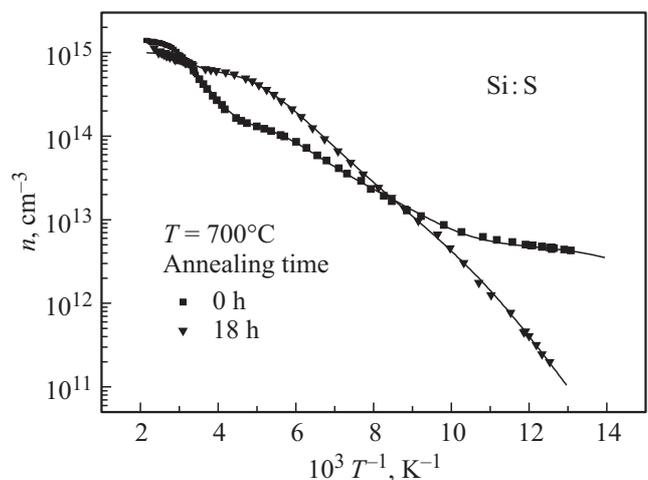


Рис. 1. Температурные зависимости концентрации свободных электронов в исходном закаленном образце и после отжига при $T = 700^\circ\text{C}$. Точками показаны экспериментальные значения, сплошными кривыми — расчетные зависимости.

[¶] E-mail: yuri.astrov@mail.ioffe.ru

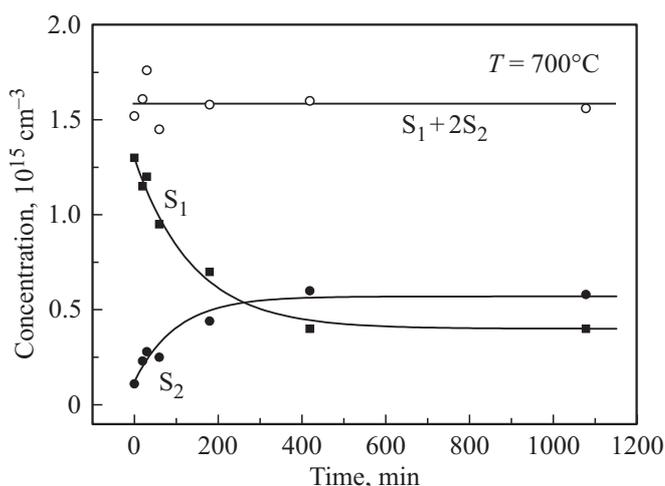


Рис. 2. Зависимости концентрации атомных (S_1), двухатомных „квазимолекулярных“ комплексов (S_2), а также полной концентрации электрически активной серы от времени отжига при $T = 700^\circ\text{C}$.

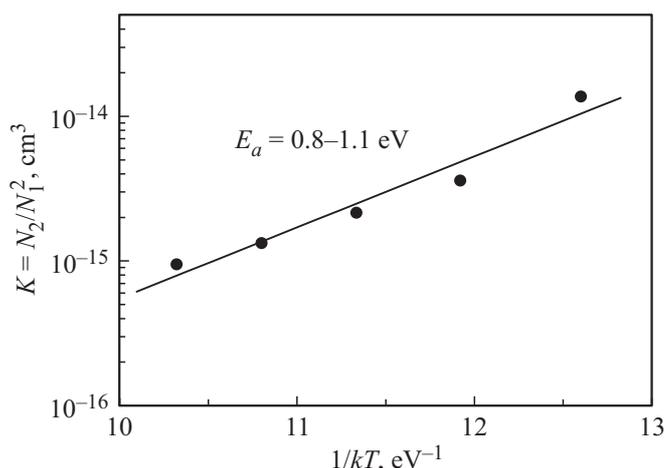


Рис. 3. Зависимость константы равновесия реакции (1) от обратной температуры.

зависимость концентрации центров S_1 и S_2 от времени отжига и данные для полной концентрации электрически активной серы (определенной как $N_1 + 2N_2$). Из данных рис. 1 и 2 следует, что с увеличением времени отжига концентрация центра S_1 убывает, а концентрация центра S_2 растет. При этом полная концентрация ($N_1 + 2N_2$) остается постоянной. Отметим, что концентрация S_x остается пренебрежимо малой. Видно также, что примерно после 7-часового отжига устанавливается равновесное состояние, поэтому кинетику накопления комплекса S_2 можно описать по аналогии с Si:Se [3], как квазихимическую реакцию образования и распада:



При более высокой температуре время установления равновесия убывает, поскольку от температуры зависят

коэффициент диффузии серы и вероятности прямой и обратной реакции (1), а отношение N_1/N_2 растет. Концентрации центров S_1 и S_2 для равновесного состояния должны соответствовать закону действующих масс для реакции (1):

$$\frac{N_2}{N_1^2} = K(T),$$

где $K(T)$ — константа равновесия реакции.

Значения констант равновесия для исследованного интервала температур приведены на рис. 3. В масштабе рисунка значения $K(T)$ ложатся на прямую. Эти данные позволяют оценить энергию связи атомов серы в „квазимолекуле“ S_2 $E_a = 0.8-1.1$ эВ.

3. Заключение

Проведенные исследования изотермических отжигов образцов Si:S показали, что кинетика накопления комплекса S_2 и наблюдавшиеся равновесные состояния могут быть описаны в рамках приближения идеальных сильно разбавленных растворов точно так же, как в случае Si:Se [3]. Таким образом, поведение этих двух халькогенов в Si сходно, отличие состоит в величине энергии связи E_a в „квазимолекуле“, 0.8–1.1 эВ для серы и 1.35 эВ для селена [3]. Можно отметить также, что время установления равновесного состояния при изотермическом отжиге при одинаковых температурах для Si:Se заметно меньше, чем для Si:S, вследствие того, что концентрация селена в [3] на 1–2 порядка выше, чем концентрация серы в нашем случае, и, следовательно, среднее расстояние между атомами примеси меньше.

Список литературы

- [1] E. Janzén, R. Stedman, G. Grossmann, H.G. Grimmeiss. Phys. Rev. B, **29**, 1907 (1984).
- [2] S.D. Brotherton, M.J. Kling, G.J. Parker. J. Appl. Phys., **52**, 4649 (1981).
- [3] А.А. Таскин, Е.Г. Тишковский. ФТП, **32**, 1306 (1998).
- [4] А.А. Таскин, Е.Г. Тишковский. ФТП, **36**, 641 (2002).
- [5] Yu.A. Astrov, L.M. Portsel, A.N. Lodygin, V.B. Shuman. Semicond. Sci. Technol., **26**, 055 021 (2011).
- [6] Ю.А. Астров, С.А. Lynch, В.Б. Шуман, Л.М. Порцель, А.А. Махова, А.Н. Лодыгин. ФТП, **47**, 211 (2013).

Редактор А.Н. Смирнов

Formation of S_2 „quasi-molecules“ in sulphur-doped silicon

V.B. Shuman, L.M. Portsel, A.N. Lodygin, Yu.A. Astrov

Ioffe Physical-Technical Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract We have investigated kinetics of formation of S_2 complex in silicon doped with sulphur. The similarity of formation of chalcogen „quasi-molecules“ in Si:S and Si:Se is demonstrated. The difference is the binding energy of particles in „quasi-molecules“ — for S_2 it is one and a half times lower than for the complex Se_2 .