

ОБНАРУЖЕНИЕ ДВОЙНЫХ ТЕРМОДОНОРОВ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ СПЕКТРЕ "НОВЫХ ДОНОРОВ" В КРЕМНИИ

Б.А.Андреев, В.Г.Голубев, В.В.Емцев, Г.И.Кропотов, Г.А.Оганесян,
К.Шмальц¹⁾

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе АН СССР
194021, Санкт-Петербург

¹⁾ *Institute of Semiconductor Physics, Frankfurt (Oder), 1200 Germany*

Поступила в редакцию 20 ноября 1991 г.

В группе высокотемпературных ($T \gtrsim 600^\circ \text{C}$) так называемых "новых доноров" ND в кремнии методом фурье-спектроскопии обнаружены двойные термодоноры TDD . Они имеют тот же энергетический спектр, что и низкотемпературные ($T = 320^\circ - 500^\circ \text{C}$) TDD , но отличаются по кинетике образования и стабильности атомной конфигурации. Результаты свидетельствуют о высокой термической стабильности двойных донорных центров в кремнии.

Использование процессов преципитации кислорода в кремнии, выращенном по методу Чохральского, для создания внутренних геттеров в элементной базе микроэлектроники дало толчок к интенсивному изучению природы и свойств термодиффектов, порождаемых этими процессами. Среди термодиффектов особое внимание исследователей привлекают двойные доноры TDD , обладающие рядом интересных физических свойств - сложный энергетический спектр донорных состояний, особенности волновых функций электронов, локализованных на донорных центрах, бистабильность атомной конфигурации и др.¹. Эти доноры возникают при термообработке кремния в диапазоне температур $320^\circ - 500^\circ \text{C}$ (максимальная скорость их генерации при $T \approx 450^\circ \text{C}$), при более высокой температуре скорость образования стремительно падает, как видно из литературы, при $T \gtrsim 600^\circ \text{C}$ процессы образования указанных термодоноров TDD вообще не рассматриваются.

Поэтому термодоноры с широким энергетическим спектром 20-180 мэВ, возникающие в процессе преципитации кислорода при $T \gtrsim 600^\circ \text{C}$, получили в литературе название новые доноры ND ; см., например,¹⁻⁴. Недавно проведенное исследование температурных зависимостей концентрации электронов $n(T)$ (с использованием гамма-облучения для постепенной компенсации термодоноров радиационными акцепторами)⁵ показало, что в действительности энергетический спектр новых доноров ND составной и, в частности, в нем имеются донорные состояния, по своим параметрам весьма близкие к двойным термодонорам. Однако, достоверное заключение об идентичности рассматриваемых центров может быть сделано только с помощью спектроскопических методов исследований.

Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, с несомненностью указывают на то, что термическая стабильность двойных доноров TDD в действительности значительно выше, чем это принято считать до сих пор, а так как семейство TDD насчитывает по крайней мере 11 типов центров¹, то вопрос о вкладе "старых" термодоноров, в частности, TDD в общий энергетический спектр новых доноров ND требует более тщательного анализа.

Образцы вырезались из высокоомного кремния p -типа (остаточная концентрация акцепторов и доноров $N_a, N_d \lesssim 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$). Содержание кислорода и углерода (по данным ИК-спектроскопии) составляло соответственно $\approx 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $\lesssim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Образцы подвергались термообработке

в атмосфере сухого азота при 600°C в течение 50 и 100-120 ч. Для сравнительного изучения несколько контрольных образцов были термообработаны при 450°C в течение 1-16 часов. ИК спектры фотопроводимости при низких температурах (4-20 К) регистрировались бесконтактным методом ⁶ в диапазоне $200-800\text{ см}^{-1}$ на фурье-спектрометре IFS-113V "Bruker".

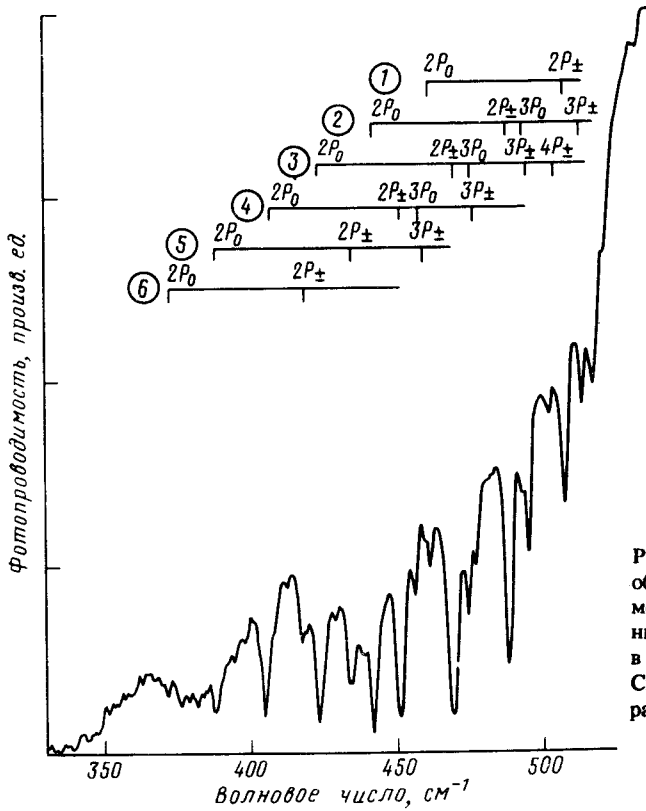


Рис. 1. Спектр фотопроводимости образца Si-Si , подвергнутого термообработке при $T = 600^{\circ}\text{C}$ в течение 120 ч. Образец охлаждался в условиях межзонной подсветки. Спектр снят при $T = 7\text{ К}$ с разрешением 1 см^{-1}

1. В качестве иллюстрации на рис.1 приведен фрагмент спектра фотопроводимости кремния, термообработанного при 600°C . Наблюдаемая линейчатая фотопроводимость обусловлена одновременно фототермической ионизацией и оптическим поглощением доноров ⁷. При низких температурах $T \lesssim 8\text{ К}$ превалирует оптическое поглощение и в континууме видны провалы, соответствующие линиям поглощения примесных центров. При более высокой температуре $T \gtrsim 14\text{ К}$ наблюдаемый спектр соответствует спектру фототермической ионизации из основного состояния.

Идентификация спектральных линий для нейтральных TDD^0 может быть проведена на основе данных ¹ и такой анализ показывает присутствие по крайней мере шести из одиннадцати типов TDD (рис.1). Наличие термодоноров $(TDD2)^+$ и $(TDD3)^+$ было зарегистрировано также в стандартных ИК спектрах пропускания, что само по себе свидетельствует об отнюдь немалом их содержании, см. ниже пункт 3. Кроме того, проявление двух донорных состояний этих центров хорошо видно и на зависимости $n(T)$ при ионизации $TDD^0 \rightarrow TDD^+$ ($\approx E_c - 0,06\text{ эВ}$) и $TDD^+ \rightarrow TDD^{++}$ ($\approx E_c - 0,15\text{ эВ}$), рис.2.

2. Известно, что среди двойных доноров, образующихся в кремнии при 450°C , центры $TDD1$ и $TDD2$ обладают бистабильно атомной конфигурацией - в одной конфигурации они характеризуются обычным порядком следования донорных уровней для гелиеподобного донорного центра $E(0/+) < E(+/++)$, в

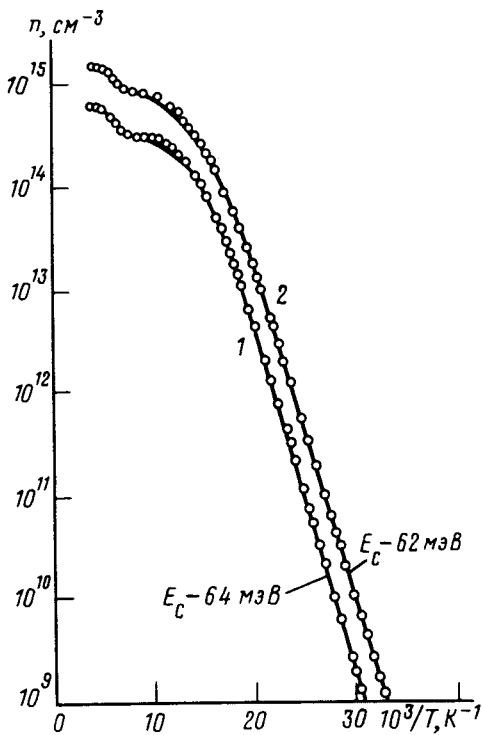


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации электронов для кремния, подвергнутого термообработке при $T = 600^{\circ}\text{C}$ в течение 50 ч (1) и 120 ч (2). Точки - эксперимент, кривые - расчет с учетом относительного распределения двойных доноров по энергии ионизации (по данным оптических измерений)

другой - инверсией в следовании донорных состояний и отрицательной эффективной корреляционной энергией (см., например, в ¹). Переход из второй конфигурации в первую может быть реализован при межзонной подсветке образца при охлаждении. Используя эту процедуру, мы испытали донорные центры, образующиеся при $T = 600^{\circ}\text{C}$, на бистабильность. Было обнаружено, что центр $TDD1$ по-прежнему является бистабильным, в то же время центр $TDD2$ утратил способность перехода между двумя атомными конфигурациями. Последнее, по нашему мнению, обусловлено наличием внутренних упругих напряжений, так как при более высокой температуре термообработки существенно возрастает скорость роста кислородосодержащих преципитатов и сопутствующих протяженных структурных дефектов (см., например, ⁸) и, в результате наиболее "труднорелаксирующие" термодоноры $TDD2$ оказываются "конфигурационно-замороженными".

3. Сравнительное изучение кинетики образования двойных доноров TDD при 450°C , 600°C показало, что процессы их образования при указанных температурах сильно различаются. Во-первых, при повышении температуры термообработки полная скорость образования TDD падает примерно на порядок величины с $\approx 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3} \text{ ч}^{-1}$ до $\approx 6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3} \text{ ч}^{-1}$ (с учетом "инкубационного периода" формирования TDD около 20 ч для термообработки при $T = 600^{\circ}\text{C}$). Во-вторых, более высокая температура термообработки меняет и характер распределения термодоноров по энергии ионизации: после термообработки при $T = 600^{\circ}\text{C}$ в течение 50 и 120 ч в распределении доминируют $TDD2 - TDD4$, в то же время увеличение длительности термообработки при 450°C с 4 до 120 ч сдвигает "центр тяжести" распределения с $TDD2 - TDD4$ на $TDD4 - TDD6$ (последнее отмечалось и в ¹). Практическая неизменность распределения TDD при повышенной температуре термообработки подтверждается также и данными электрических измерений (рис.2): при увеличении длительности термообработки рост концентрации термодоноров происходит в основном только за

счет образования TDD с малыми номерами ($TDD2 - TDD4$), вследствие чего эффективная энергия ионизации, определяемая самыми мелкими донорными центрами, заметно не меняется. Этот вывод подтверждается также данными анализа зависимостей $n(T)$ при последовательной компенсации термодоноров акцепторами радиационного происхождения (при гамма-облучении термообработанных образцов).

Таким образом, результаты совместных оптических и энергетических измерений позволяют сделать заключение о том, что термическая стабильность двойных донорных центров TDD (по крайней мере с небольшими номерами) гораздо выше, чем принято считать в современной литературе. Так как концентрация рассматриваемых центров в кремнии, термообработанном при $T = 600^{\circ} \text{C}$, отнюдь не мала (до $\approx 7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, см. рис.2), то их вклад следует учитывать при анализе энергетического спектра и процессов образования новых доноров ND .

Авторы выражают искреннюю благодарность проф. Б.Пажо (группа физики твердого тела, Парижский университет 7) за измерение и анализ ИК спектров поглощения TDD^{+}

-
1. Wagner P., Hage J., J. Appl. Phys. A, 1989, 49, 123.
 2. Cazcarra W., Zunino P., J. Appl. Phys., 1980, 51, 4206.
 3. Babych V.M., Baran N.P., Bugay A.A. et al., Phys. St. Sol. (a), 1988, 109, 537.
 4. Pensl G., Schulz M., Hölzlein K. et al., J. Appl. Phys. A, 1989, 48, 49.
 5. Daluda Yn.N., Emtsev V.V., Schmalz K., Radiat. Eff., 1989, 107, 93.
 6. Андреев Б.А., Иконников В.Б., Максимов Г.А., Шмагин В.Б. Высокочистые вещества, 1987, 1, 138.
 7. G.Bambakidis and G.J.Brown. Phys. Rev. B, 1986, 33, 8180.
 8. Schmalz K., Kirscht F.-G., Tittelbach-Helmrich K., Phys. St. Sol. (a), 1988, 109, 279.