

УДК 546.28

АННИГИЛЯЦИЯ ТЕРМОДОНОРОВ В КРЕМНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ ГЕРМАНИЕМ

Н.В. ВАБИЩЕВИЧ,
канд. физ.-мат. наук **Д.И. БРИНКЕВИЧ,**
С.В. ТЕРЕЩЕНКО

Методом измерения эффекта Холла установлено, что изовалентная примесь Ge подавляет процесс диссоциации термодоноров в кремнии при температурах 500 – 520 °С. Эффективность нейтрализации термодоноров при $T > 525$ °С немонотонно зависит от содержания германия. Доля неотожженных при длительном нагреве термодоноров в Si:Ge, O существенно ниже, чем в контрольном материале. Экспериментальные результаты интерпретированы с учетом наличия в кристаллах Si:Ge, O внутренних деформационных полей, создаваемых атомами изовалентной примеси.

Введение. Германий является единственным элементом, обладающим неограниченной растворимостью в кремнии и способным образовывать непрерывный ряд твердых растворов $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$), которые по своим свойствам занимают промежуточное положение между монокристаллическими Si и Ge и находят широкое применение при изготовлении фотоэлектрических преобразователей ИК диапазона [1 – 3]. При концентрации германия ниже 1 ат. % в монокристалле сохраняется зонная структура кремния и, следовательно, остаются неизменными основные свойства, присущие монокристаллическому кремнию, в котором германий проявляет себя как изовалентная примесь (ИВП), создающая поля упругих напряжений [2, 4].

В процессе роста монокристаллов Si в материал вводятся атомы основной технологической примеси – кислорода, концентрация которого в кремнии, выращенном по методу Чохральского, может достигать $2 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Установлено, что при температурах термообработки выше 300 °С атомы кислорода становятся подвижными, что приводит к распаду пересыщенного твердого раствора указанной примеси с образованием различного типа кислородсодержащих термодиффектов [5, 6], которые, в свою очередь, оказывают существенное влияние на параметры и качество полупроводникового кремния и приборов на его основе. Несмотря на активно проводимые в последние десятилетия исследования, точной модели кинетики образования кислородсодержащих комплексов не существует.

Предполагается [5 – 8], что в температурном режиме термообработки 300 – 500 °С в монокристаллах кремния формируются дефекты донорного типа, представляющие собой различного типа конфигурации квазимолекул, объединяющих атом кремния с несколькими атомами кислорода. Квазимолекулы имеют «ядро», обуславливающее поведение термодиффекта как двухэлектронного центра, и окружающие его атомы кислорода, определяющие многочисленность видов термодоноров (ТД). Повышение температуры термообработки монокристаллов кремния свыше 500 °С приводит к отжигу ТД, однако именно в данном температурном режиме имеет место процесс формирования «новых» (высокотемпературных) термодоноров со схожей структурой. Следует отметить, что указанные типы термодиффектов способны вводиться уже при выращивании слитков, что делает их присутствие в материале практически неизбежным. Методы, используемые для удаления термодоноров, в том числе и гомогенизирующий отжиг при температуре ~ 920 К, не приводят к полному устранению структурных нарушений, что требует поисков новых, нетрадиционных способов нейтрализации их воздействия на параметры кремния. На протекание процессов формирования и разрушения кислородсодержащих термодиффектов способны оказать влияние множество факторов: режим термообработки; концентрация фоновых и легирующих примесей; наличие геттеров, микродефектов; термическая предыстория кристалла и т.д.

Установлено, что ИВП Ge при концентрациях свыше $5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ подавляет формирование кислородсодержащих термодоноров, генерируемых в диапазоне температур 350 – 475 °С [9 – 12]. Установлено, что указанный эффект определяется уменьшением радиуса захвата подвижных кислородсодержащих частиц центрами зарождения ТД [13]. Однако механизм влияния примесных атомов германия на процессы аннигиляции (разрушения) термодоноров практически не изучен.

Методы исследований. В работе исследовались монокристаллы p-Si, легированные германием в процессе выращивания из расплава методом Чохральского в атмосфере аргона, с исходным удельным сопротивлением 20 Ом·см. Образцы для исследований вырезались из верхних частей слитка. Концентрацию ИВП измеряли методом нейтронно-активационного анализа. Параллельно исследовались контрольные образцы из специально не легированного кремния с идентичными исходными параметрами. Параметры исследовавшихся образцов представлены в таблице. Концентрации кислорода и углерода, определенные по интенсивностям полос ИК поглощения при 9,1 и 16,5 мкм с использованием градуировочных коэффициентов $3,3 \cdot 10^{17}$ и $1,1 \cdot 10^{17}$ см⁻², составляли $(8,9 - 9,2) \cdot 10^{17}$ и $\sim 5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ соответственно. Измерения эффекта Холла и проводимости выполняли в интервале температур 77 – 300 К.

Параметры исследованных образцов

№ образцов	Содержание германия, см ³	Концентрация термодоноров $N_{ТД} \cdot 10^{15}, \text{см}^{-3}$	Доля неотожженных дефектов (550 °С, 50 ч), %	$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$
1	—	5,7	6,5	7
2	$3 \cdot 10^{18}$	5,6	6,5	—
3	$3 \cdot 10^{19}$	3,7	5	8,5
4	$1,5 \cdot 10^{20}$	2,5	3	5

Примечание: k - константа скорости аннигиляции термодоноров на начальной стадии отжига при 530 °С.

Термодоноры, концентрация которых представлена в таблице, вводили при температуре 450 ± 3 °С в течение 100 часов на воздухе. Концентрацию термодоноров ($N_{ТД}$) определяли по методике, изложенной в [14], с относительной погрешностью не хуже 2 – 3 %. Охлаждение образцов осуществлялось со скоростью ~ 100 К/с. Аннигиляцию ТД проводили изотермически при 530 ± 2 °С, а также изохронно (длительность 15 мин) с шагом 25 °С.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Анализ кривых изохронного отжига (рис. 1) показывает, что подавляющая часть (~ 90 %) термодоноров во всех образцах отжигается при 525 – 550 °С. Однако от 4 % (в Si:Ge) до 7 % (в контрольном образце) термодоноров при этих температурах стабильны и не отжигаются даже при 600 – 650 °С. Отметим также подавление изовалентной примесью германия отжига термодоноров при низких (500 – 525 °С) температурах.

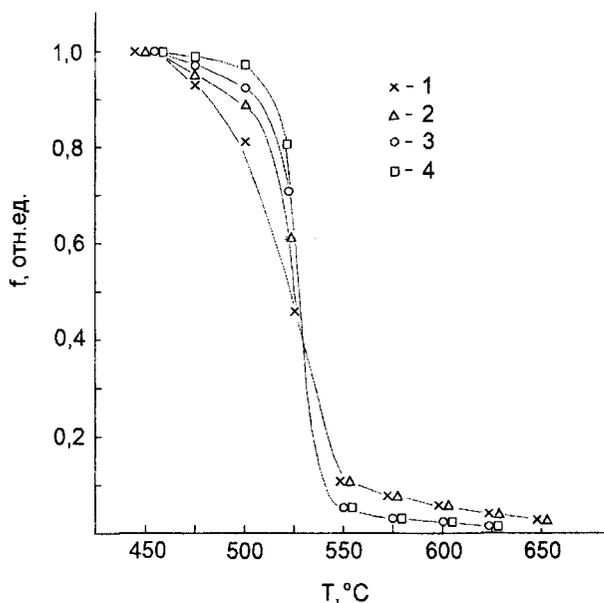


Рис. 1. Нормированные кривые изохронного отжига термодоноров в Si:Ge. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

Авторами [15] показано, что процессы изотермического отжига обусловленных термодонорами полос ИК поглощения описываются кривой

$$f = A \cdot e^{-kt} + \alpha, \quad (1)$$

где f – доля нераспавшихся термодоноров, k – константа скорости отжига, α – константа, равная доле нераспавшихся термодоноров при длительной ($t \rightarrow \infty$) термообработке. Однако экспериментальные результаты (рис. 2), полученные из измерений эффекта Холла, показывают, что выражение (1) справедливо только на начальных этапах ($t < 1$ ч) аннигиляции ТД. При увеличении длительности термообработки константа скорости отжига k уменьшалась почти на два порядка (с $7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при $t = 10 - 40$ мин до $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при $t \sim 30$ ч), что согласуется с результатами, изложенными в работе [16]. Это обстоятельство указывает на наличие в кристаллах кремния нескольких типов термодоноров, обладающих различной термической стабильностью. Свыше половины ТД отжигается за 30 – 40 минут, причем на этой стадии процесс отжига может быть описан экспонентой. При этом константа скорости отжига k составляет для контрольного материала $7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а для легированного германием кремния – $5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Интерес представляет также то обстоятельство, что хотя на начальной стадии скорость отжига термодоноров в Si:Ge монотонно зависит от содержания германия, однако при увеличении длительности свыше 2 часов отжиг ТД в

легированном Ge кремнии идет интенсивнее. Отметим также, что доля неотожженных (за 50 ч) термодоноров в Si:Ge существенно (примерно в 2 раза при концентрации германия $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) ниже, чем в контрольном материале.

Полученные экспериментальные результаты могут быть объяснены с учетом следующих обстоятельств. К настоящему времени обнаружено более 10 типов термодоноров, имеющих одинаковое ядро, но различающихся количеством атомов кислорода, входящих в их состав. При этом с ростом длительности нагрева при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ возрастает и концентрация термодоноров с большими номерами (большим количеством атомов кислорода) [7, с. 17]. В наших условиях (нагрев при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ длительностью 100 ч) в контрольном кремнии доминировали термодоноры, содержащие 7 атомов кислорода (ТД4), а в легированном Ge кремнии – термодоноры, включающие в свой состав 6 атомов кислорода (ТД3). Это различие вызвано эффектом подавления германием процессов генерации ТД [12].

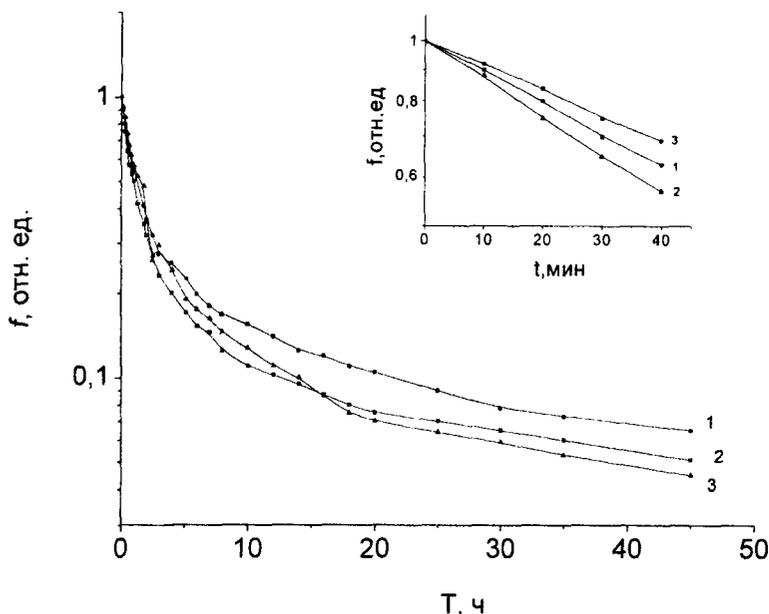


Рис. 2. Нормированные кривые изотермического отжига термодоноров в Si:Ge. $N_{\text{Ge}}, \text{ см}^{-3}$: 1 – 0; 2 – $3 \cdot 10^{19}$; 3 – $1,5 \cdot 10^{20}$

С другой стороны, известно [8, 15], что термическая стабильность термодоноров увеличивается с ростом количества атомов кислорода в их составе. Так при $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ТД3 практически полностью отжигаются за 20 минут, а ТД4 – за 35 минут. Все вышеизложенное позволяет ожидать ускорения аннигиляции термодоноров в материале, легированном германием. Однако экспериментально наблюдалась противоположная картина.

Следует также учитывать, что возможны два вида аннигиляции термодоноров [7, 18, 19]. При низких температурах ($500 - 520 \text{ }^\circ\text{C}$) преобладает диссоциация кислородных кластеров, ответственных за ТД. Этот процесс является термически активируемым с энергией активации $\sim 4 \text{ эВ}$ [18]. При более высоких температурах имеет место нейтрализация термодоноров, которая не является термически активируемой и, возможно, связана с изменением структуры кислородных кластеров, приводящей к изменению электронного состояния термодоноров.

Приведенные выше экспериментальные данные указывают на сложную картину аннигиляции термодоноров в Si:Ge. Изовалентная примесь германия по-разному влияет на процессы диссоциации и нейтрализации термодоноров. Такая картина наблюдалась также для ИВП углерода авторами [18]. Подавление отжига термодоноров примесью германия при низких температурах обусловлено, на наш взгляд, увеличением энергии активации диссоциации термодоноров в Si:Ge. Об этом также свидетельствует тот факт, что при увеличении температуры разность в скоростях аннигиляции термодоноров для контрольного и легированного германием материалов уменьшается. К тому же ранее [12] отмечалось влияние внутренних деформационных полей в Si:Ge на энергию активации образования термодоноров и на величину энергетических барьеров, лимитирующих скорость перестройки бистабильных ТД.

Эффективность влияния Ge на процесс нейтрализации (перестройки структуры) термодоноров не монотонно изменяется с концентрацией германия (вставка на рис. 2). Так при концентрации германия $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ наблюдается ускорение нейтрализации ТД, а при $N_{\text{Ge}} > 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ – подавление. Аналогичная немонотонность свойств Si:Ge наблюдалась ранее [14, 20] при генерации высокотемпературных ($650 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$) термодиффектов и при облучении γ -квантами. Указанный эффект обусловлен перекрытием при $N_{\text{Ge}} \sim (2 - 5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ полей упругих напряжений и образованием кластеров германия при концентрациях

$\sim (2 - 5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ полей упругих напряжений и образованием кластеров германия при концентрациях свыше $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [20].

К настоящему времени установлено [21 – 23], что длительный (свыше 50 часов) нагрев при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к формированию так называемых «новых» термодоноров, схожих по своим свойствам с обычными термодефектами данного типа, однако обладающих более высокой термической стабильностью. Они отжигаются при температурах свыше $700 \text{ }^\circ\text{C}$. В связи с вышесказанным можно предположить, что более низкая в Si:Ge доля неотожженных при $550 \text{ }^\circ\text{C}$ термодоноров (см. таблицу и рис. 1, 2) обусловлена подавлением примесью германия процесса генерации «новых» термодоноров.

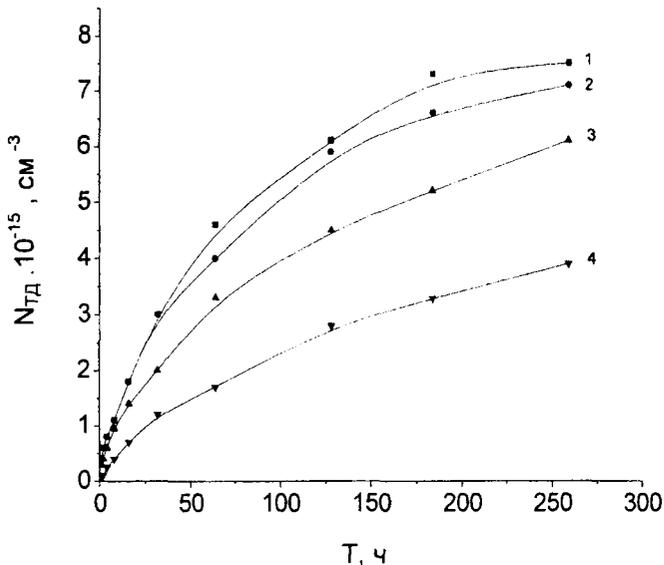


Рис. 3. Кинетические кривые накопления термодоноров при $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

В пользу данного предположения свидетельствуют также результаты продолжительной термообработки легированного германием кремния при $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Так при длительностях отжига менее 40 часов кинетики накопления термодоноров в контрольном материале и Si:Ge с концентрацией германия $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ полностью идентичны. Однако при более продолжительном нагреве, когда концентрация ТД близка к насыщению и имеет место формирование «новых» термодоноров, генерация дефектов в легированном германием кремнии замедляется (рис. 3). Аналогичные результаты были получены также авторами [23].

Выводы. Изовалентная примесь германия по-разному влияет на процессы диссоциации и нейтрализации термодоноров в Si:Ge. Подавление диссоциации ТД обусловлено увеличением энергии активации указанного процесса. Эффективность нейтрализации термодоноров немонотонно зависит от содержания германия, что обусловлено перекрытием при $N_{\text{Ge}} \sim (2 - 5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ полей упругих напряжений и образованием кластеров германия при концентрациях свыше $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Кроме того, германий подавляет процесс генерации «новых» термодоноров, формирующихся во время длительной термообработки при $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arienzo M., Iyer S.S., Meyerson B.S., Patton G.L., Stork J.M. Si – Ge alloys: Growth, properties and applications // Appl. Surface Science – 1991. – V. 48 – 49. – P. 377 – 386.
2. Dalla Torre J., Barriquand N., Djafari Rouhani M., Landa G. Ge clusters in Si matrix: Structure and dynamics // Eur. Phys. J. B – 1999. – V. 12, № 3. – P. 343 – 346.
3. Бакиров М.Я. Электронные приборы на основе твердого раствора Ge – Si. – Баку: Элм, 1986. – 140 с.
4. Suprun-Belevich Yu., Palmethofer L. Effect of Ge – related mechanical strain on defect and impurity behaviour in ion – implanted silicon // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B – 1995. – V. 106, № 1 – 4. – P. 262 – 266.
5. Wagner P., Hage I. Thermal double donors in silicon // Appl. Phys. A – 1989. – V. 49, № 2. – P. 123 – 138.

6. Lindstrom J.K., Weman H., Oehrlein G.S. Thermal donors and carbon – oxygen defects in silicon // *Phys. Stat. Sol. (a)* – 1987. – V. 99, № 2. – P. 581 – 591.
7. Lee Y.J., von Boehm J., Nieminen R.M. Simulation of the kinetics of oxygen complexes in crystalline silicon // *Physical Review B* – 2002. – V. 66, № 16. – P. 16522 – 16532.
8. Newman R.C. The initial stages of oxygen aggregation in silicon: dimers, hydrogen and self – interstitials// *Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon*. – Dordrecht/Boston /London, 1996. – P. 19 – 39.
9. Бринкевич Д.И., Горбачева Н.И., Петров В.В., Туровский Б.М., Ткачев В.Д., Черный В.В. Термодоноры в кремнии, легированном германием // *Доклады АН БССР*. – 1986. – Т. 30, № 4. – С. 308 – 310.
10. Бабицкий Ю.М., Горбачева Н.И., Гринштейн П.М., Ильин М.А., Кузнецов В.П., Мильвидский М.Г., Туровский Б.М. Кинетика генерации низкотемпературных кислородных доноров в кремнии с изovalентными примесями // *Физика и техника полупроводников*. – 1988. – Т. 22, № 2. – С.307 – 312.
11. Дашевский М.Я., Корляков Д.Н. Влияние германия на образование термодоноров в монокристаллах кремния // *Физика и техника полупроводников*. – 1989. – Т. 23, № 4. – С. 732 – 734.
12. Hild E., Gaworzewski P., Franz M., Pressel K. Thermal donors in silicon – rich SiGe // *Applied Phys. Lett.* – 1998. – V. 72, № 11. – P. 1362 – 1364.
13. Бринкевич Д.И., Маркевич В.П., Мушин Л.И., Петров В.В. Кинетика образования термодоноров в монокристаллах Si:Ge,O // *Физика и техника полупроводников*. – 1992. – Т. 26, № 4. – С. 682 – 690.
14. Бринкевич Д.И., Горбачева Н.И., Петров В.В., Просолович В.С., Туровский Б.М. Термическое дефектообразование в кремнии, легированном германием // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. – 1989. – Т. 25, № 8. – С. 1376 – 1378.
15. Suezawa M., Sumino K. On the annihilation of thermal donors in silicon crystals // *Physica Status Solidi A*. – 1984. – V. 85, № 2. – P. 469 – 472.
16. Kanamori A. Annealing behavior of the oxygen donor in silicon // *Appl. Phys. Lett.* – 1979. – V. 34, № 4. – P. 287 – 289.
17. Suezawa M., Sumino K. Nature of thermal donors in silicon crystals // *Physica Status Solidi A*. – 1984. – V. 82, № 1. – P. 235 – 242.
18. Kamiura Y., Takeuchi Y., Yamashita Y. Annihilation of thermal double donors in silicon // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 87, № 4. – P. 1681 – 1689.
19. Newman R.C. Oxygen diffusion and precipitation in Czochralski silicon // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2000. – V. 12, № 25. – P. R335 – R365.
20. Бринкевич Д.И., Горбачева Н.И., Колковский И.И., Петров В.В., Шуша В.В. Влияние германия на процессы дефектообразования в кремнии // *Неорганические материалы*. – 1992. – Т. 28, № 3. – С. 480 – 483.
21. Kamiura Y., Masashi S., Koji S. Optical properties of new kinds of thermal donors in silicon // *Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2*. – 1990. – V. 29, № 11. – P. 1937 – 1940.
22. Reichel J., Reiche M., Zuber E. Formation of new – donors in Cz – grown silicon at temperatures below 500 °C // *Physica Status Solidi A*. – 1990. – V. 118, № 1. – P. 85 – 97.
23. Zhang Wei – lian, Sun Jun – sheng, Tan Bai – mei, Zhang En – huai. Влияние Ge на «новый» донор в Si, выращенном по методу Чохральского // *J. Synth Cryst. (кит.)* – 2000. – Т. 29, № 1. – С. 51 – 53.