

## ОБРАЗОВАНИЕ И ОТЖИГ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩЕГО ЦЕНТРА В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ Cz-Si: ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

*И.Ф.Медведева, Л.И.Мурин, В.П. Маркевич, Б.А. Комаров*

*Институт физики твердого тела и полупроводников, г. Минск, Беларусь*

Методами эффекта Холла и DLTS вивчено формування метастабільних радіаційних дефектів, що містять водень в кристалах Cz-Si, гідрогенізованих при високих температурах. Встановлено, що ефективність утворення цих комплексів залежить від концентрації радіаційних дефектів, що вводяться, вмісту водня і температури попередніх (перед опроміненням) відпалів. Вивчена кінетика накопичення та відпалу досліджуваного центру, обговорюється його природа та висловлюється припущення про вхід в його склад водню та комплексу міжвузольний кисень (Ci – Oi).

Методами эффекта Холла и DLTS изучено формирование метастабильных водородосодержащих радиационных дефектов в кристаллах Cz - Si, гидрогенизованных при высоких температурах. Установлено, что эффективность образования этих комплексов зависит от концентрации вводимых радиационных дефектов, содержания водорода и температуры предварительных (перед облучением) отжигов. Изучена кинетика накопления и отжига исследуемого центра, обсуждается его природа и высказано предположение о вхождении в его состав водорода и комплекса междуузельный кислород (C<sub>i</sub>-O<sub>i</sub>).

The metastable hydrogenous radiation defects formation in crystals Cz-Si hydrogenized at high temperature is studied by methods of Hall effect and DLTS. It is determined that these complexes formation efficiency depends on the introduced radiation defects concentration, on the hydrogen content and on the temperature of preannealing. The kinetics of accumulation and of the annealing of investigated centers were studied; the nature of the center is discussed; the assumption about hydrogen and complex of interstitial oxygen presence was advanced (C<sub>i</sub> – O<sub>i</sub>).

В кристаллах кремния обнаружен ряд мелких донорных центров, природа которых связывается с присутствием в их составе водорода [1]. Эти центры наблюдались в кристаллах кремния, выращенного методом Чохральского и зонной плавки после проведения различных термообработок исследуемых образцов. Образование водородосодержащих центров характерно для отожженных в температурном диапазоне 300...500 °C образцов кремния, имплантированных протонами [1-4], для нейтронно-облученных образцов после обработки в водородной плазме при 250...400 °C [5], а также для образцов, насыщенных водородом путем высокотемпературной *in*-диффузии [6,7]. Подтверждением включения водорода в состав обнаруженных центров является наблюдаемый изотопический сдвиг полос ИК-поглощения при замене водорода дейтерием [5-7]. Применение различных методов измерений для исследований радиационных дефектов (РД) в водородосодержащем кремнии позволило обнаружить новые мелкие донорные центры D1-D3 [8-10]. Образование и отжиг этих центров происходит в интервале температур 270...600 °C. Было показано, что свойства комплекса D1 близки к свойствам метастабильного водородосодержащего центра (MHR), образующегося при отжиге облученных кристаллов Si<O,H> [11]. Комплексные исследования электрических [11-14], оптических [13,14,16] и магнитных [15,17]

свойств MHR-центров показали, что они являются многозарядными дефектами с отрицательной корреляционной энергией ( $U < 0$ ), т.е. дефектами с инверсным расположением уровней [12-14]. Положение уровня заполнения обнаруженного центра определено из температурных зависимостей концентрации носителей заряда и равно  $E(-/+)=1/2[E(-/0)+E(0/+)] = E_c - 0,075$  эВ. Положение уровней E(-/0) и E(0/+) определено из DLTS и ИК-измерений как  $E_c - 0,11$  и  $E_c - 0,04$  эВ соответственно. На основе данных, полученных методами ЭПР и ИК-поглощения [15-17], высказано предположение, что в состав данного центра могут входить как атомы остаточных технологических примесей (углерод, кислород, водород), так и дефекты радиационного происхождения.

Однако, механизм образования и состав этих комплексов не были окончательно установлены. С целью дальнейшего выяснения этих вопросов в данной работе изучено влияние ряда факторов на образование MHR-центров, а также исследована кинетика их накопления и отжига.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследовались исходные кристаллы n-Si, полученные методом Чохральского ( $N_0 = 8,0 \dots 8,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_c = 2 \dots 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), контрольные (термообработанные на воздухе) и насыщенные водородом путем

их термообработки в атмосфере водорода (давление ~1 атм) при  $T = 900 \dots 1200$  °C в течение двух часов. Исследуемые кристаллы облучались быстрыми электронами ( $E=3,5$  МэВ,  $I = 2 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>) при комнатной температуре. 30-минутные изохронные отжиги проводились в интервале температур 100...450 °C на воздухе, а изотермические - в интервалах температур, соответствующих стадиям образования и отжига данного комплекса (275...325, 375...425 °C соответственно). Концентрации центров определялись из анализа спектров DLTS и температурных (77 - 400 К) зависимостей постоянной Холла.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для определения термостабильности водородосодержащих комплексов, участвующих в образовании MHR-дефектов, проведены предварительные (перед облучением быстрыми электронами) отжиги. Водород вводился в Si при  $T \sim 1000$  °C в течение двух часов; предварительные термообработки (ПТО) проводились при температурах 300, 350 и 400 °C в течение 30 мин, и образцы впоследствии облучались электронами.

На рис. 1 представлены изменения концентрации дефектов с уровнем  $E_c - 0,18$  эВ (A-центры и W) и MHR-дефектов в процессе изохронного отжига исследуемых кристаллов. В кристаллах, предварительно отожженных при 300 °C, процессы отжига РД и образования MHR-дефектов практически не отличались от таковых в контрольных образцах Si<H> (не прошедших ПТО). В то же время предварительные термообработки при  $T \geq 350$  °C приводят к возрастанию как температуры отжига A-центров, так и температуры образования MHR-дефектов, а также к снижению их максимальной концентрации. Особенно ярко этот эффект проявляется после ПТО при 400 °C.

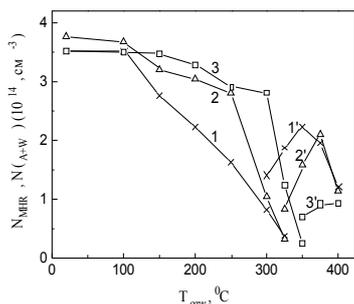


Рис.1. Изменение суммарной концентрации дефектов с уровнем  $E_c - 0,18$  эВ (A-центры+W) (1-3) и концентрации MHR- комплексов (1'-3') в процессе изохронного отжига кристаллов кремния, насыщенных водородом и предварительно термообработанных при  $T = 300$  (1,1'), 350 (2,2') и 400 (3,3') °C перед облучением электронами.

Очевидно, что такие отжиги не приводили к удалению водорода из кристаллов. Тем не менее, доля

атомов водорода, участвующих в образовании MHR-дефектов, уменьшилась. При температурах ~350...400 °C атомы (молекулы) H способны участвовать в образовании термостабильных комплексов (природа которых к настоящему времени не установлена) [6] и впоследствии такие атомы водорода уже не принимают участие в образовании MHR-дефектов при  $T \leq 350$  °C. Соответственно с ростом  $T_{пто}$  появление атомов водорода, способных инициировать образование MHR-центров, происходило при более высокой температуре.

Следует отметить, что при отжиге образцов кремния, насыщенных водородом посредством высокотемпературной in-диффузии, но не подвергавшихся облучению электронами, образование дефекта с уровнем  $E_c - 0,075$  эВ не наблюдалось [11]. Следовательно, одним из необходимых условий для образования MHR-центра является наличие радиационных дефектов.

Для выяснения роли РД в формировании MHR-комплекса проведено облучение водородосодержащих образцов Si различными дозами быстрых электронов.

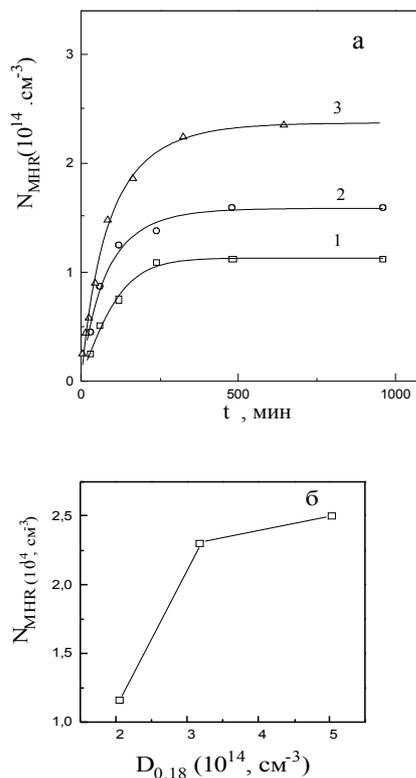


Рис.2. Зависимость концентрации образующихся MHR - центров при температуре отжига 300 °C в образцах, насыщенных водородом и облученных различными дозами быстрых электронов:  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> - кривая 1;  $3 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> - кривая 2;  $5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> - кривая 3 от времени отжига (а) и концентрации  $D_{0,18}$  (б)

На рис. 2 приведены зависимости концентрации водородосодержащих центров от времени отжига при  $T_{отж} = 300$  °C для различных доз облучения.

Как видно из рисунка, при увеличении дозы облучения, сопровождающейся ростом концентрации радиационных дефектов, наблюдается рост концентрации MHR- комплексов. Этот факт является однозначным свидетельством вхождения в состав данных комплексов радиационных дефектов. Но следует отметить, что при дальнейшем увеличении дозы облучения и, соответственно, концентрации РД, концентрация образующегося MHR-дефекта увеличивается незначительно (см. рис. 2б). Это связано, в первую очередь, с ограниченным количеством водорода, вводимого в кристаллы при высокотемпературных обработках.

Для выяснения влияния концентрации водорода ( $N_H$ ) на формирование MHR-комплекса проведено насыщение водородом образцов Si в течение двух часов при температурах  $T = 900, 950$  и  $1000$  °С. Естественно ожидать, что содержание водорода при таких температурах и временах насыщения будет соответствовать его растворимости [18]:

$$N_s = 9,1 \cdot 10^{21} \exp(-1,80 \text{ эВ/кТ}) \text{ см}^{-3}$$

На рис. 3,а приведена кинетика образования MHR-дефекта при  $300$ °С в кристаллах, насыщенных водородом при  $T = 900, 950, 1000$  °С и облученных впоследствии электронами. Видно, что в образцах Si, обработанных в водородосодержащей среде при более высоких температурах, наблюдается увеличение концентрации MHR-комплекса. Этот факт является дополнительным подтверждением включения водородных атомов в состав MHR-центра. На рис. 3,б показано максимально достижимое значение концентрации MHR-дефекта от ожидаемого количества водорода. Значение средней концентрации А-центров в исследуемых образцах обозначено пунктирной линией. Видно, что при низкой концентрации водорода (при более низкой температуре насыщения) максимально достижимое значение концентрации MHR-комплекса существенно ниже концентрации А-центра.

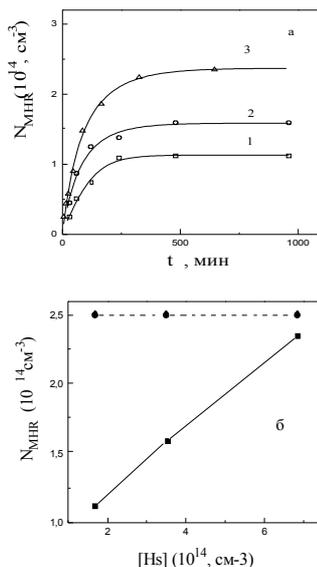


Рис.3. Кинетика образования MHR-центров при температуре отжига  $300$ °С в образцах, насыщенных

водородом при различных температурах:  $900$ °С - кривая 1;  $950$ °С - кривая 2;  $1000$ °С - кривая 3 (а) и зависимость концентрации MHR-дефектов от растворимости водорода (б)

Оценки показывают, что при этом значения концентрации MHR- комплекса ( $N_{MHR}$ ) могут достигать  $\sim 1/2 N_H$ . Это позволяет заключить, что не более двух атомов водорода могут быть включены в состав MHR-центра. Когда значение концентрации водорода высокое, то концентрация водородосодержащего центра близка к концентрации А-центра, но никогда не превышает значение последней.

Таким образом, формирование MHR-центра существенно зависит от таких факторов, как содержание водорода, концентрация РД и термическая предыстория кристаллов. Для получения дополнительной информации о механизме образования данного комплекса нами была исследована кинетика его образования и отжига.

На рис. 4 приведены изменения концентрации водородосодержащего центра в процессе изотермических отжигов при  $280, 300,$  и  $325$  °С. Как видно из рисунка, характер приведенных зависимостей одинаков для всех температур отжига – с ростом времени отжига наблюдается монотонное увеличение концентрации MHR-центра с последующим выходом на плато. Значение максимальной концентрации этого центра при всех  $T_{отж}$  примерно одинаково и составляет  $\sim 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , что сравнимо с концентрацией доминирующих после облучения радиационных дефектов - А-центров.

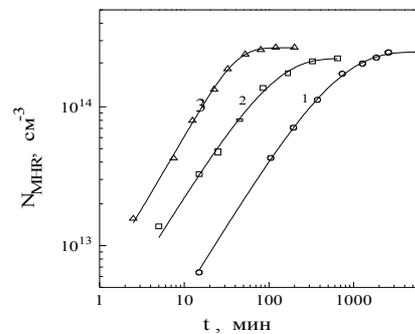


Рис. 4. Кинетика образования MHR-центров при различных температурах отжига:  $280$ °С – кривая 1;  $300$ °С – кривая 2;  $325$ °С – кривая 3.

Времена достижения максимальных значений концентрации исследуемого центра заметно отличаются для различных температур отжига. Анализ кинетики накопления MHR-комплекса (см. рис. 4) показал, что экспериментально полученные зависимости  $N_{MHR}$  от времени ( $t$ ) отжига не описывались как простыми моноэкспоненциальными зависимостями, так и уравнениями кинетических реакций второго порядка. В связи с этим были рассмотрены возможные механизмы образования этого центра.

Как уже отмечалось выше, вероятнее всего, этот центр образуется в результате взаимодействия по-

движных водородосодержащих дефектов с дефектами радиационного происхождения. Скорость образования центра может быть представлена, как

$$\frac{dN_X}{dt} = k N_{RD} N_H, \quad (1)$$

где  $N_X - N_{MHR}$ ,  $k$  – постоянная скорости образования  $N_X$ ,  $N_{RD}$  – концентрация РД,  $N_H$  – концентрация водорода.

Если величины  $N_H$  и  $N_{RD}$  изменяются в процессе отжига только в результате их ухода на образование центра, т.е.

$$\begin{aligned} N_{RD}(t) &= N_{RD}^0 - N_X(t), \\ N_H(t) &= N_H^0(t) - N_X(t), \end{aligned} \quad (2)$$

то решение уравнения (2) при  $N_H^0 \neq N_{RD}^0$  имеет вид:

$$N_X = N_H^0 / \left( 1 + \frac{\left( \frac{1 - N_H^0 / N_{RD}^0}{\exp[(N_{RD}^0 - N_H^0) k t]^{-1}} \right)}{\left( \frac{1 - N_H^0 / N_{RD}^0}{\exp[(N_{RD}^0 - N_H^0) k t]^{-1}} \right)} \right) \quad (3)$$

В случае же  $N_H^0 = N_{RD}^0$  получим решение уравнения (1), соответствующее бимолекулярным реакциям [19].

Расчетные зависимости  $N_X$ , полученные по формуле (3) посредством обработки методом наименьших квадратов, для случая  $N_H^0 \neq N_{RD}^0$  приведены на рис.4 сплошными линиями.

Анализ приведенных на рисунке данных наглядно показывает, что теоретически рассчитанные зависимости, с учетом вышеуказанных допущений по характеру взаимодействия РД и Н, достаточно хорошо описывают экспериментально полученные зависимости (точки соответствуют данным эксперимента). Однако удовлетворительное согласие между экспериментальными и теоретическими зависимостями могло быть достигнуто при несколько различающихся значениях подгоночных параметров ( $N_H^0/N_{RD}^0$ ,  $k$ ), что, по-видимому, связано с недостаточной точностью определения значений концентрации МНР-комплексов на эксперименте. Полученное значение энергии активации образования ( $E_a$ ) исследуемого центра составляет величину  $E_a = 1,9 \pm 0,3$  эВ (рис. 6). В работе [9] для образцов Si, облученных большими дозами электронов ( $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) значение энергии активации образования МНР-дефектов было определено как 1,6 эВ. Провести подобные исследования кристаллов, облученных большими дозами электронов, в нашем случае не представлялось возможным, так как электрические измерения не позволяют точно определять концентрацию дефектов в компенсированных материалах.

С целью выяснения возможного механизма от-

жига МНР-комплексов были проведены изотермические отжиги при температурах 375, 390 и 405 °С. На рис. 5 представлены зависимости неотожженной доли МНР-дефектов от времени отжига при различных температурах. Зависимости имеют линейный характер и хорошо описываются уравнением первого порядка, т.е. концентрация центра уменьшается по закону

$$N_{MHR} = N_{MHR}^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4)$$

$\tau$  – постоянная отжига,  $N_{MHR}^0$  – концентрация МНР-дефекта до отжига.

Зависимость  $\tau$  от температуры отжига приведена на рис. 6 и может быть описана как:

$$\tau = \nu^{-1} \exp(\Delta E/kT), \quad (5)$$

где  $\nu$  – частотный фактор,  $\Delta E$  – энергия активации отжига.

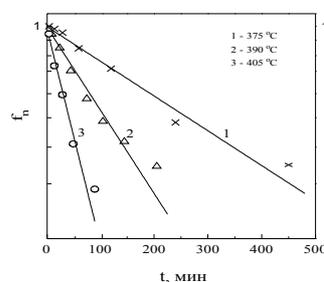


Рис. 5. Зависимость доли неотожженных МНР-дефектов при различных температурах от времени отжига

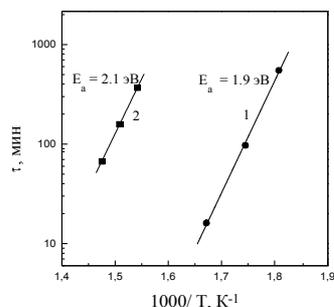


Рис. 6. Зависимость постоянной времени накопления (1) и отжига (2) МНР-дефекта от температуры

Расчет показывает, что  $\Delta E = 2,1 \pm 0,05$  эВ, а частотный фактор  $\nu = 6.10^{13} \text{ с}^{-1}$ . На основании полученных данных можно предположить, что процесс отжига исследуемого центра является более простым, чем процесс образования, и, по-видимому, его можно представить как «развал» комплекса на составные элементы или миграцию на сток с большой концентрацией.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Учитывая установленную в данной работе зависимость концентрации исследуемого MHR-центра от концентрации радиационных дефектов и водорода, можно было бы предположить, что данный комплекс является дефектом, включающим А-центр и один или два атома водорода. Об образовании MHR-дефектов на основе РД, включающих атомы кислорода, свидетельствуют следующие результаты: во-первых, не обнаружено образования MHR-комплексов при отжиге облученных кристаллов Si<H>, полученных методом зонной плавки в вакууме (бескислородных); во-вторых, дефект не наблюдался в необлученных кристаллах Si<O,H>, прошедших изохронный отжиг при  $T = 100 \dots 425$  °С; в-третьих, максимальная концентрация MHR-комплексов в исследованных кристаллах в несколько раз превышала концентрацию W и была сравнима с концентрацией доминирующих после облучения РД —А-центров (концентрация MHR-комплексов в некоторых кристаллах достигала 80...90%  $N_A$ , в то время как  $N_W \leq 20\% N_A$ ).

Заключение о том, что MHR-центр является комплексом V-O-H было сделано ранее также в работе [10]. Однако, как показывают недавние исследования [20,21], такая интерпретация природы MHR-центров вызывает сомнения. Согласно данным [20,21], комплекс V-O-H, т.е. центр с одним атомом водорода, является однозарядным глубоким акцептором. Комплекс V-O-H<sub>2</sub>, который образуется в результате захвата подвижных молекул водорода, является электрически неактивным центром (атом водорода пассивирует обе оборванные связи Si) [22]. Комплекс V-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> также не проявляет электрической активности [22]. Таким образом, характеристики водородосодержащих комплексов на основе А-центра (V-O-H, V-O-H<sub>2</sub>, V-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>) не соответствуют таковым MHR-центра.

Основными кислородосодержащими РД в кристаллах Si<O>, облученных электронами при комнатной температуре, наряду с А-центрами являются также комплексы C<sub>i</sub>-O<sub>i</sub>. Эти центры имеют донорный уровень у  $E_V + 0,35$  эВ и по электрическим измерениям в n-кремнии не проявляются. Однако согласно данным [23] при начальных дозах облучения Cz-Si этот центр вводится с такой же эффективностью как и А-центр. Поскольку максимально достижимая концентрация MHR-дефекта близка к концентрации основных кислородосодержащих РД, т.е. комплексов V-O и C<sub>i</sub>-O<sub>i</sub>, то можно заключить, что в состав исследуемого центра входят водород и, вероятнее всего, комплекс C<sub>i</sub>-O<sub>i</sub>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе определены зависимости эффективности образования водородосодержащего метастабильного центра с уровнем  $E_C - 0,075$  эВ от следующих факторов: предварительных перед облучением отжигов, концентрации радиационных дефектов и содержания водорода. Изучена кинетика накопления и отжига MHR-комплекса и показано,

что процесс формирования этого центра носит весьма сложный характер. Значения энергии активации накопления и отжига определены, как (1,9+0,3) эВ и (2,1+0,05) эВ, соответственно. Сделано заключение, что в состав исследуемого центра входят водород и кислородосодержащий радиационный дефект, который, вероятнее всего, является комплекс C<sub>i</sub>-O<sub>i</sub>.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке фонда ИНТАС-Беларусь (97-0824) Белорусского республиканского ФФИ (Ф99-286).

### ЛИТЕРАТУРА

- 1.Y.Ohmura, Y.Zohta, M.Kanazawa // *Solid State Commun.* 1972, v.11, p.263.
- 2.Z.Wang, L.Lin. //In Proceedings of the 4 th International Conference on Neutron Transmutation Doping of Semiconductor Materials, edited by R.D.Larrabe. Plenum, New York. 1983, p. 311.
- 3.Yu.V.Gorelkinskii, N.N.Nevinnyi // *Radiat. Eff.*, 1983, v.71, p.1.
4. S.Tokmoldin, B.Mukashev, M.Tamendarov, S.Chasnicova // *Defect Control in Semiconductors*, edited by K.Sumino, Elsevier, Amsterdam, 1990, p.425.
- 5.J.Hartung and J.Weber // *Phys. Rev.*, 1993, v.48, p.14161.
- 6.S.A.McQuaid, R.C.Newman, E.C.Lightowers // *Semicond. Sci. Technol.* 1994, v. 9, p.1736.
- 7.R.C.Newman, J.N.Tucker, N.G.Semaltianos, E.C.-Lightowers, T.Gregorkiewicz, I.S.Zevenbergen, C.A.J. Ammerlaan // *Phys. Rev.*, 1996, v.54, p.6803.
- 8.V.P.Markevich, M.Suezawa, K.Sumino, L.I. Murin // *J. Appl. Phys.* 1994, v.76, p.7347.
- 9.H.Hatakeyama, M.Suezawa, V.P.Markevich, K.Sumino // *Mater. Sci. Forum.* 1995, v.196-201, p.939.
- 10.H.Hatakeyama, M.Suezawa // *J. Appl. Phys.* 1997, v.82, p.4945.
- 11.В.П.Маркевич, И.Ф.Медведева, Л.И.Мурин // *Докл. АНБ*, 1994, т.38, с.35.
- 12.В.П. Маркевич, Л.И. Мурин // *Физ. и техн. полупр.* 1996, т.30, с.1186.
- 13.V.P.Markevich., I.F.Medvedeva, L.I.Murin. //in Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon, edited by R. Jones. Kluwer, Dordrecht 1996, NATO ASI Series, 3. High Technology, v. 17, p.103.
- 14.V.P.Markevich., I.F.Medvedeva, L.I.Murin, T.Sekiguchi, M.Suesawa, K.Sumino // *Mater. Sci. Forum.* 1995, v.196 - 201, p.945.
- 15.V.P.Markevich, T.Mchedlidze, M.Suezawa // *Phys. Rev.* 1995, v.56, p.12695.
- 16.V.P.Markevich, M.Suezawa L.I.Murin // *J. Appl. Phys.* 19980, v.84, p.1246.
- 17.V.P.Markevich, T.Mchedlidze., L.I.Murin, M.Suezawa // *Phys. Status Solidi.* 1998, v.210, p.545.
- 18.S.A.McQuaid, R.C.Newman, E.C.Lightowers // *Mater. Sci. Forum.* 1992, p.83-87, 93.
19. *Физическая химия* /Под. ред. К.С.Краснова. М.: «Высшая школа», 1982, с.546.
- 20.Y.Tokuda, T.Seki // *Semicond. Sci. Technol.* 2000, v.15, p.126.
- 21.P.Johannesen, B.Nielsen // *Phys. Rev.*, 2000, v.61, p.4659.
- 22.V.P.Markevich, L.I.Murin, M.Suesawa, J.L.Lind-

strom, J.Coutinho, R.Jones, P.R.Bridson, S.Oberg  
//*Phys.*, 1999, v.273-274, p.300.  
23.L.I.Murin //*Phys. Status Solidi*, 1987, A 101, p.107.