КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИЗОВАЛЕНТНЫХ ПРИМЕСЕЙ С ВАКАНСИЯМИ В КРЕМНИИ

Мадаминов Х.М., Мухтаров Э.К.

Мақолада кремнийдаги германий ва қалай киришмаларининг А-марказлар ҳосил бўлишига таъсири ўрганилган. VGe, VSn, А-марказлар ҳосил бўлишининг кинетик реакцияси тенгламаларини ечиш орқали олинган натижалар тажриба натижалари билан мос тушган.

Influence of izovalent impurities (germanium and tin) on efficiency of A-center formation in silicon is evaluated. The limiting concentrations of A-centers and VGe, VSn complexes were determined from corresponding kinetic functions. The results obtained were compared with the experimental data.

Изготовление полупроводниковых приборов сопровождается рядом технологических операций, в том числе облучением. Облучение полупроводников ядерными частицами различной энергии приводит к образованию всевозможных радиационных дефектов. Эти дефекты кристаллической решетки, обусловленные воздействием радиации, приводят к образованию центров рекомбинации в запрещенной зоне, которые и определяют изменения всех электрофизических характеристик материала при облучении [1].

Следует отметить, что результаты исследований радиационных дефектов в полупроводниках, особенно в кремнии, внесли существенный вклад в физику кристаллов с дефектами [2].

Накопление информации о свойствах радиационных дефектов и процессов, происходящих при облучении, облегчает управление некоторым свойств полупроводников и полупроводниковых структур при помощи радиационных методов. В практическом аспекте для управления радиационного дефектообразования, надо увеличивать порог радиационной чувствительности полупроводника. Для этой цели выбираются изовалентные примеси, которые хорошо растворяются и не изменяют параметров кристалла.

Как известно, изовалентные примеси в кремнии электрически пассивны, практически не влияют на электрофизические параметры полупроводника. Являясь источниками внутренних упругих напряжений, в зависимости от соотношения ковалентных радиусов атомов матрицы и изовалентной примеси они могут эффективно взаимодействовать либо с вакансиями, либо с междоузлиями. Это свойство изовалентных примесей может быть использовано для целенаправленного влияния на процессы дефектно-примесного взаимодействия, как при выращивании полупроводников, так и при различных внешних воздействиях. Все это свидетельствует о том, что изовалентное легирование открывает новые возможности для управления свойствами полупроводников и подчеркивает важное практическое значение таких примесей.

В кремнии изовалентными примесями являются углерод, германий, олово, титан и свинец. Известно, что углерод, германий и олово в значительной степени влияют на процессы радиационного дефектообразования, при этом углерод эффективно взаимодействует с междоузлиями, а германий и олово с вакансиями, образуя $V-Ge$, $V-Sn$ комплексы [3].

Комплексообразования может служить основой для управления свойствами полупроводника, а также является причиной деградации характеристик полупроводниковых приборов. Изучение комплексообразования, выявление природы этих комплексов является достаточно важной и актуальной проблемой [4].

В настоящей работе приведены результаты проведенных нами исследований. Определены предельные концентрации А-центров [5], $V-Ge$, $V-Sn$ комплексов [6]. Показано, что легирование кремния примесями германия и олова, приводит к расширению размеров кристаллической решетки [7,8], а также оценены значения энергии активации образования комплексов с вакансиями атомов германия и олова [9].

Представим реакцию образования комплекса С, при радиационном воздействии, состоящего из двух А и В частиц.

Уравнение этой реакции записывается в виде

$$\frac{dN_c}{dt} = KN_A N_B \qquad (1)$$

где N_A, N_B, N_C -концентрация частиц сорта А, В и комплексов С соответственно, где K – коэффициент захвата, приводящий к комплексообразованию

В каждый момент времени концентрация частиц сорта А, В и концентрация комплексов С связаны законами сохранения:

$$N_A^O(t) = N_A(t) + N_C(t), N)_B^O = N_B(t) + N_C(t). \quad (2)$$

Используя (1) и (2) можно написать кинетическое уравнение, описывающее скорость изменения концентраций A –центров, в нелегированном кремнии

$$\frac{dN_A}{dt} = KN_O N_V = K(N_V^O - N_A)(N_O^O - N_A), \quad (3)$$

где K -коэффициент захвата вакансии атомами кислорода, приводящий к комплексообразованию, N_V^O, N_O^O -исходные концентрации вакансии и атомов кислорода, соответственно.

После решения (3) получим

$$N_A = N_V^O N_O^O \frac{1 - \exp[-K(N_O^O - N_V^O)t]}{N_O^O - N_V^O \exp[-K(N_O^O - N_V^O)t]} \quad (4)$$

В случае легирования кремния германием, согласно (1) получаем следующие кинетические уравнения для концентраций $V - Ge$ комплексов и A – центров

$$\frac{dN_{VGe}}{dt} = K_1 N_{Ge} N_V^1 = K_1(N_V^{O1} - N_{VGe})(N_{Ge}^O - N_{VGe}) \quad (5)$$

$$\frac{dN_A}{dt} = K_2 N_A N_V^2 = K_2(N_V^{O2} - N_A)(N_O^O - N_A) \quad (6)$$

где K_1, K_2 – коэффициенты захвата вакансии атомами германия и кислорода, соответственно, N_V^{O1}, N_V^{O2} - концентрации вакансии взаимодействующей с атомами германия и кислорода, соответственно. N_{Ge}^O - исходная концентрация атомов германия.

Не решая, из (5) и (6) можно получить

$$\frac{d(N_{Ge}^0 - N_{VGe})}{(N_{Ge}^0 - N_{VGe})} = \frac{K_1}{K_2} \frac{d(N_o^0 - N_A)}{(N_O^0 - N_A)} \quad (7)$$

После интегрирование (7) принимает вид

$$\ln(N_{Ge}^0 - N_{VGe}) = \frac{K_1}{K_2} \ln(N_O^0 - N_A) + \ln C \quad (8)$$

.Из (8) видно, что зависимость $\ln(N_{Ge}^0 - N_{VGe})$ от $\ln(N_O^0 - N_A)$ должна быть линейной, а ее наклон определяет соотношение вероятностей захвата вакансии атомом германия и атомом кислорода. Последнее слагаемое можно опустить, так как оно не вносит никакого вклада в отношение $\frac{K_1}{K_2}$. Оно связан с начальными или граничными условиями. В данном случае очевидно, что реакция захвата статистически не зависит от предыстории.

Далее, по (8) можно аппроксимировать методом наименьших квадратов временных зависимостей N_{VGe}, N_A.

Для этой цели полагалось, что при облучении в кремнии концентрация N_{VGe} изменяется по закону

$$N_{VGe} = \sqrt{\frac{N_{Ge}^0}{\alpha}} \times th(\sqrt{\alpha N_{Ge}^0} t) \quad (9)$$

где N_{Gt}^0 -исходная концентрация германия, α -коэффициент пропорциональности, зависящий от вида примеси, t-время облучения.

Аналогично (9) для А-центров получим:

$$N_A = \sqrt{\frac{N_O^0}{\alpha}} \times th(\sqrt{\alpha N_O^0}\, t) \qquad (10)$$

Для проведения расчетов исходные концентрации германия и кислорода можно выбрать из [10], α можно определить методом наименьших квадратов, с помощью программы FUMILY.

Для VSn аналогично, выше описанные уравнения можно записать как:

$$N_{SnV} = \sqrt{\frac{N_{Sn}^0}{\alpha}} \times th(\sqrt{\alpha N_{Sn}^0}\, t) \qquad (11)$$

где N_{Sn}^0 - исходная концентрация олова, значения N_{Sn}^0 и соответствующую концентрацию N_O^0 можно брать из [11].

Для определения деформацию при изовалентном легировании кристалла и его вклад на образованию вакансий (дополнительная генерация вакансий) воспользуемся следующими соображениями. (Эффект генерации вакансий будет особенно существен в условиях пониженной плотности дислокаций, так как дислокации являются внутренними стоками для собственных точечных дефектов.)

Из [12] известно, в результате весьма разнообразных внешних воздействий, могут рождаться электронные возбуждения в виде электронов, Это может случиться, в том числе и радиационного воздействия. Генерированный электрон, при этом процессе захватывается на примеси. При полной локализации этого электрона, взаимодействие этого электрона с акустическими и оптическими ветвями колебаний приводит к поляризации и деформации кристалла, которая определяется по закону [13]

$$\frac{d\rho}{\rho} = \frac{\sigma}{k}\left|\Psi(r)\right|^2 . \qquad (12)$$

Здесь $\frac{d\rho}{\rho}$-относительное изменение объёма в точке r, σ-константа деформационного потенциала, k-константа упругости, $\Psi(r)$-волновая функция локализованного электрона.

Задаваясь видом волновой функции

$$\Psi(r) = \sqrt{\left(\frac{\mu\sqrt{2}}{a}\right)^3}\, \exp(-\pi\beta) \ , \qquad (13)$$

получим для размеров решетки

$$R = R_0\left[1 - \frac{2\sigma\mu^3\sqrt{2}}{3ka^3}\exp(-2\pi\beta)\right] , \qquad (14)$$

где $\beta = \frac{\mu r}{a}$, μ-параметр локализации волновой функции электрона. Предположив, $\mu = 1$ (полная локализация электрона), определяем деформацию в центре локализации, являющимся максимальным

$$R = R_0\left[1 - \frac{2\sigma\sqrt{2}}{3ka^3}\right]_{\mu=1} . \qquad (15)$$

После решения (5) и (6) получим

$$N_{VGe} = N_V^{O1} N_{Ge}^{O} \frac{1 - \exp[-K_1(N_{Ge}^{O} - N_V^{O1})t]}{N_{Ge}^{O} - N_V^{O} \exp[-K_1(N_{Ge}^{O} - N_V^{O1})t]} \qquad (16)$$

$$N_A = N_V^{O2} N_O^{O} \frac{1 - \exp[-K_2(N_O^{O} - N_V^{O2})t]}{N_O^{O} - N_V^{O2} \exp[-K_2(N_O^{O} - N_V^{O2})t]} \qquad (17)$$

где t-время радиационного воздействия.

Для объяснения процессов, происходящих при электронном облучении в кремнии, легированном оловом, уравнение (16) преобразуем в

$$N_{VSn} = N_V^{O*} N_{Sn}^O \frac{\exp[-K_{,}^{'}(N_V^{O^*} - N_{Sn}^O)t] - 1}{N_V^{O*} \exp[-K^*(N_V^{O*} - N_{Sn}^O)t - N_{Sn}^O}\ , \qquad (18)$$

где K^*-коэффициент захвата вакансии атомами олова, N_V^{O*}-концентрация вакансий взаимодействующие с атомами олова, N_{Sn}^O-исходная концентрация атомов олова.

Как известно, содержание кислорода в образцах кремния, выращенного методом Чохральского, составляет $N_O^O(Cz) \le 10^{18} см^{-3}$, а в кремнии, полученной методом зонной плавки $N_O^O(Fz) \approx (1-3)\cdot 10^{16} см^{-3}$ [14]. Одновременно с этим, необходимое количество вакансий для образования комплексов с кислородом, очевидно, всегда обеспечено в кристалле и это концентрация при облучении $T = 300K$ составляет $N_V < 10^{16} см^{-3}$. Поэтому для этих обоих типов образцов справедливо $N_O^O > N_V^O$. Имея в виду это неравенство, из (3) уравнения, при $t \to \infty$, получаем $N_A \to N_V^O$. Таким образом в нелегированном образце кремния, при длительном радиационном обработке, концентрация A-центров достигает $10^{16} см^{-3}$. Эти результаты соответствуют экспериментальным результатам, полученным в [15] при электронном облучении n-кремния.

Для объяснения процессов происходящих в кремнии, легированный германием используем выражение (15). Из этого выражения видно, что, когда размер изовалентно-примесного атома больше размеров атомов матрицы ($\sigma < 0$), то решетка кристалла расширяется. Этот механизм приводит к дополнительной генерации вакансий в соседней подрешетке [16]. Кроме этого, при электронном облучении этого образца также возникают вакансии $N_V < 10^{16} см^{-3}$, но при этом происходит аннигиляция вакансий с атомами германия. Оказывается концентрация аннигилированных вакансий на порядок больше чем концентрация вакансии возникших при легировании германием [10]. Таким образом, общая концентрация вакансий в кремнии, легированный германия составляет $N_V \le 10^{15} см^{-3}$. Заметим, что атомы германия не могут взаимодействовать со всеми вакансиями.

В [10] работе дано значение $\frac{K_1}{K_2} \approx 0.01$. Согласно этому атомы германия могут взаимодействовать лишь с одним процентом вакансии. Это показывает, что вероятность захвата вакансии атома германия примерно в 100 раз меньше, чем вероятность захвата вакансии атома кислорода. Используя эти оценки при $t \to \infty$, определяем $N_{VGe} \to N_V^O \approx 10^{13} см^{-3}$.

Можно предположить, что это связано с тем, что ковалентный радиус атома германия (1.22 Å), незначительно превышает ковалентного радиуса кремния (1.17 Å). Поэтому дальнодействующие деформационные напряжения сжатия, созданные атомами германия, не могут способствовать эффективному захвату вакансий, как атомы кислорода, так как соответствующий радиус кислорода составляет 0.77 Å. и оны сильно деформируют решетки кристалла, чем атом германия. Следовательно, можно предположит что, при введении в кристалл А-центры образуется, более эффективно, чем VGe комплексы.

В этом случае связывания почти всех вакансий с примесями в комплекс не вызывает сомнений. Потому что, при низких температурах образование дивакансий – ассоциаций отдельных вакансий - кинетически крайне затруднено. Образование дивакансий происходит при достаточных высоких скоростях миграции вакансий в кристалле. Поэтому взаимодействия одиночных вакансий с примесними атомами практически неизбежно. Таким образом, объясняется снижение образования A-центров и дивакансий, при введении в кремний примеси германия.

Учитывая превалирующий эффект аннигиляции, по сравнению с дополнительной генерацией вакансий при легировании германием и образования $V - Ge$ комплексов, можно показать уменьшение образования A–центров в Si<Ge>. Эти выводы хорошо согласуются с экспериментальными результатами, приведенным в [10].

Оценка N_{VSn} по (19), при $N_{Sn}^O = 4\cdot 10^{18} см^{-3}$ [11] производился аналогично оценки кремния, легированным германием. При легировании кремния оловом, концентрация вакансии (включая дополнительную генерацию) при $T = 300K$, составляет $N_V^O \le 10^{18} см^{-3}$.

Если имеем в виду $\frac{K^*_1}{K^*_2} \approx 3$ [11], то можно сказать, что величина вероятности захвата вакансии атома олова в 3 раза больше, чем вероятность захвата вакансии атомом кислорода. Это связано с тем, что ковалентный радиус атома олова, равный 1.44 Å, значительно превышает ковалентный радиуса атома кремния, равный 1.17 Å. В итоге, дальнодействующие деформационные напряжения сжатия созданные атомами олова, способствуют эффективному захвату вакансий [11].

Исходя из данных [11], определили концентрацию вакансии $N_V^O \approx 7.5 \cdot 10^{17} см^{-3}$, взаимодействующую с оловом. Имея в виду $N_V^{O*} \approx N_{Sn}^O$, при $t \to \infty$ длительном радиационном обработке, получим $N_{VSn} \to N_{Sn}^O$ из формулы (18). Этот результат означает, что концентрация $V - Sn$ комплексов имеет предельное значение близкое концентрации атомов олово. При длительной радиационной обработке, из-за истощения свободных атомов олова, концентрация комплексов выходит на насыщения. Такой механизм взаимодействия вакансий с примесными атомами совпадает с [11], так как в нём экспериментально определено, что атомы олова не являются центрами аннигиляции для вакансий. В противном случае концентрация этих комплексов при насыщении была бы значительно меньше концентрации атомов олова.

Учитывая эти величины концентраций комплексов и используя, методику изложенную в работе [17] нами определены значения энергий связи $E_{св} = 2.07$ эВ, $E_{св} = 1.52$ эВ, $E_{св} = 1.4$ эВ, для A – центров, комплексов $V - Ge$ и $V - Sn$, соответственно. Эти данные для A – центров даёт расхождение в 3.6 % с результатом экспериментальной работы [15]. Это показывает, что расчитанные нами данные являются достаточно точным. Поскольку о величинах энергии связи $V - Ge$ и $V - Sn$ комплексов в литературе практически отсутствуют, не было возможности их сравнивать.

Необходимо отметить, что в кремнии существует много различных видов вакансионно-примесных комплексов, имеющие фиксированные и устойчивые состояния при комнатной температуре. Однако в экспериментах [18] не проявляются собственные междоузлие, атомы или дефекты, связанные с ними. Следовательно, их концентрация всегда мала или они находятся в нейтральных состояниях. Поэтому при решении кинетических уравнений, мы пренебрегли междоузельными атомами и их комплексов с примесними атомами.

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

-в процессе радиационной обработки кремния легированного с изовалентными примесями образуются комплексы вакансий с атомами примесей, вычисленные энергии активаций этих комплексов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными;

-легирование кремния с изовалентными примесями, дает возможность управление механизмами образования различных комплексов и радиационных дефектов;

-если в кристалле достаточно изовалентных примесных атомов, при комнатной температуре, то связывание отдельных вакансий с образованием дивакансий, почти исключено. Поэтому образование комплексов вакансий с изовалентными примесями является доминирующим над процессом образования вторичных радиационных дефектов.

Удовлетворительное согласие между результатами расчетов и эксперимента показывает, что вышеизложенную процедуру можно принять как, расчетное подтверждение экспериментальных результатов и она дополняет современное состояние рассматриваемой проблемы.

Литература:

1.Зайнабидинов С.З., Далиев Х.С. Дефектообразование в кремнии. Т.: Университет, 1993.-С. 99

2.Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности.- М.:Наука,1990.-С. 50

3.Помозов Ю.В., Соснин М.Г., Хируренко Л.И., Яшник В.И. Особенности поведения кислорода в кремнии, легированном оловом // ФТП.- 2000.-№34.- С.1035

4.Булярский С.В., Светухин В.В. Определение параметров комплексообразования по кривым изохронного отжига // ПЖТФ.- 2003.- №29.- С.8

5.Зайнабидинов С.З., Мадаминов Х.М. Влияние изовалентных примесей А-центров в облученном кремнии // Научный вестник АГУ.- 2006.-№1-2.- С.41-43.

6.Зайнабидинов С.З., Мадаминов Х.М., Насыров М.З. Влияние изовалентных примесей на образование радиационных дефектов в кремнии // УФЖ.- 2006.- №3.- С. 137-139

7.Зайнабидинов С.З., Мадаминов Х.М., Насыров М.З. О влиянии изовалентных примесей на дефектообразование в кремнии // Мат. конф., посвященной «Году Физики-2005».- Т., 2005.- С. 75.

8.Мадаминов Х.М., Мухтаров Э.К., Бобоев А. Комплексообразования в кремнии, легированном изовалентнимы примесями //Мат.конф. «Рост, свойства и применение кристаллов».- Андижан, 2008.- С.153

9.Зайнабидинов С.З., Мадаминов Х.М. Исследование комплексообразования в кремнии, легированном изовалентными примесями // Мат. респ. конф. «Оптические методы в современной физике».-Т.,2008.-С. 197.

10.Дашевский М.Я., Корляков Д.Н. Влияние германия на образование термодоноров в монокристаллах кремния // ФТП.- 1989.-23.- С.732

11. Неймаш В.Б., Соснин М.Г., Туровский Б.М., Шаховцев В.И., Шиндич В.Л. Дефектообразование при электронном облучении р-кремния с примесью олова // ФТП.- 1982.- 16.- С.901

12. Юнусов М.С., Махмудов А.Ш. и др. Элементарные процессы и электронная структура дефектов в полупроводниках.- Т.: Фан, 1986.- С. 82.

13. Тураева Н.А. Фотостимулированная диффузия одноатомного дефекта // УФЖ.- 2000.- №2.- С.400

14.Бояркина Н.И., Смагулова С.А. Зависимость температуры отжига диуглерода в облученном n-Si от концентрации кислорода в кристалле // ФТП.- 2004.- №38.- С.514

15.Бояркина Н.И., Васильев А.В. Участие электронной подсистемы кристалла в реакциях между центрами в полупроводниках // ФТП.- 2000.- №34.- С.172

16.Кольченко Т.И., Ломако В.М., Родионов А.В., Свешников Ю.Н. Особенности дефектообразования в эпитаксиальном арсениде галлия, содержащем изовалентную примесь индия // ФТП.- 1989.- №23.- С.626

17.Булярский С.В., Фистуль В.И. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках.- М.: Наука, 1997.- 352 с.

18.Lannoo M., Bourgoin J.Point defects in semiconductors, 1, Teoretical aspects. Berlin, Heydelberg, New York.- 1981.-406 p.

Андижон давлат университети,
2009 йил 22 июнда қабул қилинди
(Тақризчи: проф. Р.Алиев)