

# СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ, ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ

Я.И.Латушко, Н.М.Лапчук, Л.Ф.Макаренко

Белорусский государственный университет, 220050, г.Минск, пр.Ф.Скорины, 4

E-mail: makarenko@fpm.bsu.unibel.by

В работе методами спектроскопии электронного парамагнитного резонанса и инфракрасного поглощения исследованы бистабильные термодоноры в кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского. Показано, что, используя термообработку при температуре  $\leq 400^\circ\text{C}$  и соответствующую компенсацию проводимости посредством облучения электронами с энергией 3.5 МэВ, удается выделить из суммарного сигнала ЭПР сигнал, связанный только с одним видом термодоноров - ТДД2. Предложено объяснение данных ЭПР-спектроскопии о кислородных термодонорах в кремнии на основании модели двухцентральной структуры сердцевин данных комплексов.

## I. Введение

В процессе технологических операций твердый раствор кислорода в кремнии, выращенном по методу Чохральского, распадается с образованием ряда различных дефектов структуры [1,2]. Термодоноры представляют собой семейство последовательно образующихся при  $350-500^\circ\text{C}$  двухвалентных кислородных комплексов, которые обозначаются как ТДД $_n$  где  $n$  – номер центра ( $n > 12$ ) [3]. Несмотря на более чем 40-летние исследования и громадное количество накопленного материала структура термодоноров и механизм их образования все еще не выяснены. С этим связана продолжающаяся активность в изучении данных центров [4]. В последнее время ряд новых важных результатов, касающихся структуры термодоноров, получен при использовании метода ЭПР-спектроскопии. Это, во-первых, доказательство существования в области дефекта анизотропных внутренних напряжений решетки [5] и, во-вторых, обнаружение отклонения от  $C_{2v}$ -симметрии, изменяющееся немонотонно с ростом номера термодонорного комплекса [6]. Однако существенным недостатком указанных работ является неоднозначность сопоставления результатов ЭПР-измерений с данными, полученными другими экспериментальными методами (ИК-поглощение, холловские измерения и т.д.[7-9]). Это вызвано, прежде всего, тем, что наблюдаемый ЭПР-спектр термодоноров представляет собой суперпозицию сигналов, обусловленных одновременно несколькими их видами.

Цель работы состоит в том, чтобы показать, каким образом электронное облучение позволяет повысить эффективность метода ЭПР для изучения структуры термодоноров.

## II. Основная часть

Чтобы обеспечить ЭПР-активное однократно ионизованное состояние термодоноров, необходимо наличие компенсирующих центров. Как правило, для исследований методом ЭПР использовали исходные материалы p-типа с содержанием акцепторной примеси  $> 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . При этом в процессе термообработки при достижении достаточно высокой концентрации

Другим методом введения компенсирующих центров, как известно, является облучение быстрыми частицами [10]. Для того, чтобы компенсирующие центры не образовывали скоплений, выбирают облучение гамма-квантами и электронами с энергией  $< 10$  МэВ. Недостатком гамма-облучения является относительно малая эффективность образования радиационных дефектов. Поэтому предпочтительным оказывается использование электронов. При облучении электронами в кристаллах кремния n-типа, выращенных по методу Чохральского, основными компенсирующими центрами будут комплексы кислород-вакансия или А-центр (V-O) и дивакансия (V-V) [11]. Акцепторный уровень А-центра находится вблизи  $E_c - 0.18 \text{ eV}$ , а дивакансия имеет два акцепторных уровня: верхний – вблизи  $E_c - 0.21 \text{ eV}$ , и нижний – вблизи  $E_c - 0.40 \text{ eV}$  [12]. Все эти уровни находятся ниже обоих уровней термодоноров, и поэтому будут являться эффективными компенсирующими центрами. Выбрав их концентрацию таким образом, чтобы выполнялись равенства

$$[P] \leq [V-O] + 2[V-V] \leq [P] + 2[TDD\Sigma],$$

мы обеспечим условия, когда все термодоноры будут в однократно ионизованном состоянии, и их можно будет изучать при помощи ЭПР спектроскопии.

В термообработанном образце сразу после облучения (Рис.1, кривая 1), проявляются несколько парамагнитных дефектов, которые можно идентифицировать по их g-факторам. Наиболее интенсивные линии спектра ЭПР принадлежат термодонорам (спектр NL-8) [13]. Менее интенсивные линии с более высокими значениями g-фактора принадлежат комплексам кислород-вакансия (А-центр) и дивакансия (спектр Si-G7) [11]. Аналогичные спектры (без Si-G7 центра) наблюдались ранее в термообработанном кремнии, облученном гамма-квантами [14]. После отжига интенсивность линий, связанной с дивакансией, существенно уменьшилась и стала практически неразличимой на уровне шумов.

Если образец охлаждать в темноте после его предварительной выдержки при температуре  $T_{\text{обл}} = 300^\circ\text{C}$  (кривая 3), то интенсивность

охлажденного от  $\sim 25^\circ\text{C}$  (Рис.1, кривая 2). Поскольку единственным бистабильным дефектом, имеющим достаточно высокую концентрацию в данном материале согласно ИК измерениям является ТДД2, то, следовательно, наблюдаемый спектр принадлежит именно этому дефекту.

Из измерений угловых зависимостей (Рис.2) были определены главные значения  $g$ -тензора центра NL-8. В соответствии с принятой системой обозначений [13] эти значения оказались равны:  $g_1 = 1.9928$ ,  $g_2 = 2.0009$ ,  $g_3 = 1.9999$ . Интенсивность ЭПР сигнала, связанного с изучаемым дефектом, зависит от режима охлаждения образца.

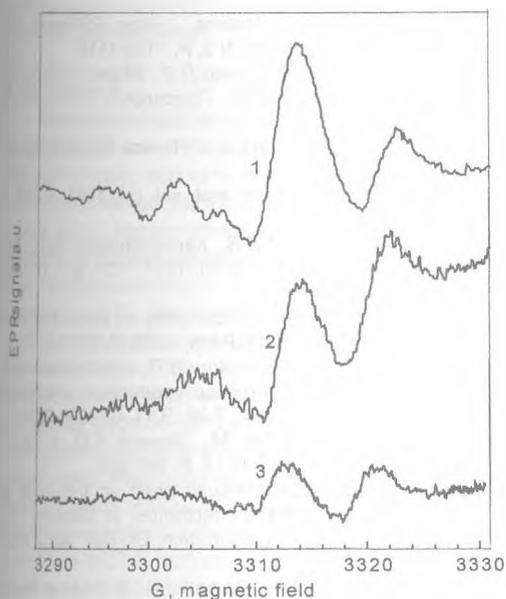


Рис.1. Спектры ЭПР монокристаллов кремния, термообработанного при  $400^\circ\text{C}$  в течение 26 часов. Сразу после облучения электронами с энергией 3.5МэВ, ориентация поля вдоль направления  $[110]$  (кривая 1), после отжига в течение 30 минут при температуре  $275^\circ\text{C}$  (кривые 2 и 3). Первая и вторая кривые получены после охлаждения на свету, а вторая – после длительного хранения при  $-17^\circ\text{C}$  и охлаждении в темноте.

Таким образом, наши данные позволяют идентифицировать спектры ЭПР NL-8<sub>1</sub> и NL-8<sub>4</sub>, полученные при измерениях в сверхсильных магнитных полях [4]. Поскольку определенные нами главные значения  $g$ -тензора ТДД2 совпадают с аналогичными величинами для NL-8<sub>1</sub>, то, следовательно, NL-8<sub>2</sub> можно идентифицировать как ТДД3, а NL-8<sub>3</sub> и NL-8<sub>4</sub> являются ТДД4 и ТДД5, соответственно.

Установленная таким образом принадлежность различных ЭПР спектров определенным видам семейства термодоноров дает важную информацию о структурных изменениях, происходящих при последовательных преобразованиях данных центров, и может служить проверкой различных моделей их

трансформаций, происходящих с увеличением номера ТДД. Согласно одним представлениям [15], дефект можно разбить на две части. Одна часть – это сердцевина термодонорного комплекса, которая обеспечивает его электрическую активность и остается практически неизменной для всех членов ряда. Вторая часть – периферия, образуемая при последовательном присоединении вдоль направления  $[110]$  к сердцевине комплекса дополнительных атомов кислорода. Считается, что периферия слабо влияет на свойства дефекта.

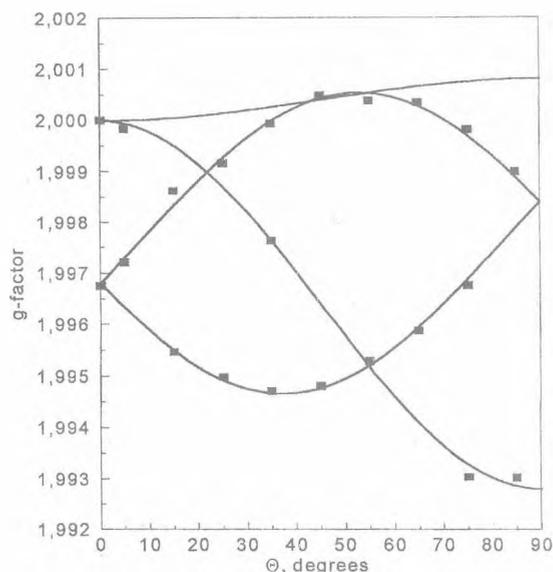


Рис.2. Угловая зависимость  $g$ -фактора бистабильных термодоноров в кремнии при вращении вектора магнитного поля в плоскости  $\{110\}$  между направлениями  $[100]$  и  $[011]$ .

В соответствии с другими представлениями [16] электрическая активность дефекта обусловлена двумя донорно-активными атомами, которые находятся не в центре, а на обоих концах термодонорного комплекса, вытянутого вдоль направления  $[110]$ . Причем новые атомы кислорода, присоединяющиеся к комплексу и вызывающие его преобразование по реакции  $\text{ТДД}n + \text{O} \rightarrow \text{ТДД}(n+1)$ , располагаются не снаружи сердцевин, а встраиваются внутрь комплекса. При увеличении числа атомов кислорода внутри данного дефекта расстояние между донорно-активными атомами увеличивается, и после присоединения каждого четвертого атома происходит скачок одного из донорно-активных атомов в следующую элементарную ячейку, что обуславливает немонотонность оптических свойств термодоноров. Эта модель структурно объясняет единым образом все особенности экспериментальных полученных из исследований ИК-спектроскопии [16].

Согласно как первой, так и второй модели, у

отклонения должны быть минимальными для комплексов с четным числом атомов кислорода на периферии. Вторая же модель предсказывает, что чередование отклонений должно происходить с периодичностью не два, а четыре. Причем наименьшие отклонения должны наблюдаться для ТДДЗ, ТДД7 и так далее.

Такие отклонения действительно были обнаружены в [4]. Причем они имели место для NL-8<sub>1</sub>, NL-8<sub>3</sub> и NL-8<sub>4</sub>. В то же время центр NL-8<sub>2</sub> таких отклонений не проявил. Поскольку этот центр согласно нашим данным представляет собой ТДДЗ, то, следовательно, результаты [4] и полученные в настоящей работе данные свидетельствуют в пользу именно двух центровой модели структуры термодоноров.

### III. Заключение

В работе на основе анализа кинетики накопления термодоноров определены условия, обеспечивающие возможность наблюдения ЭПР-спектра, связанного не со всей совокупностью, а только с отдельным видом данных центров. Используя облучение термообработанных кристаллов кремния электронами с энергией 3.5 МэВ экспериментально обнаружен спектр бистабильного комплекса ТДД2 и определены главные значения его g-тензора. В заключение следует также отметить, что предложенный метод можно также использовать для детального изучения еще одного вида термодоноров – ТДДЗ. Для этого следует подобрать время термообработки кристаллов Si, достаточное для образования их высокой концентрации и соответствующий флюенс облучения для введения компенсирующих центров. Образующиеся в процессе термообработки ТДД1 и ТДД2 можно перевести в непарамагнитное состояние, используя их бистабильность. Таким образом, электронное облучение позволяет повысить эффективность метода ЭПР для исследования структуры термодоноров кремния.

### Список литературы

1. Oehrlein G.S., Corbett J.W. // Proc. 11th Int. Conf. on Defects in Semiconductors, Amsterdam, 1982, Physica, 1983, Vol. 116BC, P. 171-177.
2. Bourret A. // Proc. 12th Int. Conf. on Defect in Semiconductors, Coronado, USA, 1984, N.Y., 1985, P. 149-166.
3. P.Wagner, J.Hage // Appl. Phys. A, 1989, V.49, N 2, P123-128.
4. Early Stages of oxygen precipitation in silicon, Ed. R. Jones, Proc. of the NATO Adv. Res. Workshop, March 26-29, 1996, Kluwer Acad. Publ, 1996.
5. R.Dirksen, F.Berg Rasmussen, T.Gregorkiewicz, and C.A.J.Ammerlaan. // Materials Science Forum, 1997 Trans Tech Publications, Switzerland, 1997, V. 258-263, P.373-378.
6. J.M.Trombetta, G.D.Watkins, J.Hage, P.Wagner. // J. Appl.Phys., 1997, V. 81, N 3, P. 1109-1115.
7. Латушко Я.И., Макаренко Л.Ф., Маркевич В.П., Мурын Л.И., Петров В.В., Просолович В.С. / АС № 1545865.
8. Makarenko L.F., Murin L.I. // Physica Status Solidi (a)-1987.-V. 10, № 2.
9. Makarenko L.F. // Phys. stat. sol. (a), 1988, V.106, P. K153.
10. Далуда Ю.Н. Емцев В.В., Кервалишвили П.Д., Петров В.И., Шмальц К. // ФТП, 1987, Т.21, В.7, С. 1283-1288.
11. D G. Watkins // Proc. 7<sup>th</sup> congress on physics of semi-conductors. N.-Y., 1964, Paris, 1965, P. 99-113
12. Коршунов Ф.П., Маркевич В.П., Медведева И.Ф., Мурын Л.И. Об акцепторных уравнениях дивакансии в кремнии. // ФТП, 1992, Т.26, В.11, С. 2006-2010.
13. Muller S.H., Sprenger M., Sieverts E.G. // Sol. St. Commun., 1978, V. 25, N 12, P. 987-990.
14. Meilwes N. Strukturuntersuchungen an thermisch gebildeten Sauerstoffaggregatzentren in Silizium, Ph.D. Thesis (Genehmigte Dissertation, Dr. Rer. Nat.), Paderborn, 1993, P. 117.
15. Deak P., Snyder L.C., Corbett J.W. // Physical Review B, V. 45, N 20, P.
16. Makarenko L.F. // Solid State Communications, 1996, V. 98, N. 2, P.107-110.

## LIGHT-SENSITIVE PARAMAGNETIC CENTERS IN ELECTRON IRRADIATED SILICON

Ya.I.Latushko, N.M.Lapchuk, L.F.Makarenko  
Belarus State University, Minsk, 220050, F. Skaryna Ave. 4, Belarus  
E-mail: makarenko@fpm.bsu.unibel.by

It has been shown that bistability of thermal double donors (TDD) in silicon can be observed by EPR-technique. The spectrum of the bistable TDD species (TDD2) has been isolated using heat-treatment of Czochralsky-grown n-type silicon crystals with initial resistivity 4.5 Ω·cm, at temperatures 400°C and subsequent irradiation with electrons (E=3.5 MeV). The principal values of the TDD2 g-tensor are determined: g<sub>1</sub>=1.9928, g<sub>2</sub>=2.0009, g<sub>3</sub>=1.9999.

It is proposed to explain the variation of the TDD g-tensor as due to the defect growth along the g<sub>1</sub>[100]- direction.



This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.

To remove this notice, visit: [www.iceni.com/unlock.htm](http://www.iceni.com/unlock.htm)