

АЛЮМИНИЙ-КИСЛОРОДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ТЕРМООБРАБОТАННОМ КРЕМНИИ

The thermal-induced aluminium-contained donor defects (TDA) are studied by the Hall-effect and IR absorption measurement methods in silicon grown by Chochralski method. Information based on the calculation of the TDA electron structure executed by LCAO method and experimental results allowed to conclude that one aluminium and four oxygen atoms involved in the center composition.

Установлено [1], что электрические свойства кристаллов кремния, легированных в процессе выращивания по методу Чохральского элементами III группы периодической системы, в ходе высокотемпературной обработки проявляют ряд особенностей, отличных от тех, которые характерны для промышленного Si:B. Наряду с образованием кислородосодержащих термодоноров (ТД) в Si:A^{III} (A^{III} = Al, Ga, In) при 450 °С имеет место генерация донорных центров, содержащих атомы данных акцепторных примесей [2, 3].

Наиболее стабильные дефекты были обнаружены в кремнии, легированном алюминием. Эти центры, как установлено из измерения спектров ИК-поглощения [4], ответственны за появление в диапазоне волновых чисел 900÷1050 см⁻¹ серии колебательных полос, спектральное положение которых при 80 К составляет: 937; 950; 960; 977; 985; 998; 1013; 1018; 1027 и 1050 см⁻¹. Настоящая работа посвящена установлению природы, электронной структуры и возможной идентификации данных алюминийсодержащих термодиффектов (ТДА).

Материал и методика

Электрические свойства Si:Al исследовались методами измерения эффекта Холла и проводимости при температуре 295 К; оптические свойства – методом регистрации спектров инфракрасного поглощения (ИКП) на спектрофотометрах Specord 75 IR и Specord 61 NIR при 80 и 295 К. Эксперименты с использованием обеих методик выполнялись на одних и тех же образцах.

Кристаллы кремния легировались алюминием непосредственно в расплаве при проведении процесса выращивания по методу Чохральского. С целью сохранения монокристалличности структуры слитков содержание данной примеси не превышало $\sim (1,7 \div 2,0) \cdot 10^{17}$ см⁻³. Концентрация кислорода, определенная из измерений интенсивности полосы ИКП при 9,1 мкм, составляла согласно [5] в исследованных образцах $\sim (1,0 \div 1,1) \cdot 10^{18}$ см⁻³. Такие же параметры имели и образцы легированного бором, галлием и индием кремния, слитки которого выращивались в идентичных условиях. В качестве контрольных применялись также полученные методом бестигельной зонной плавки кристаллы Si:Al и Si:B с содержанием кислорода $\leq 5 \cdot 10^{16}$ см⁻³.

Термический отжиг образцов длительностью до 500 ч проводился с использованием кремниевых лодочек на воздухе при температуре 450 °С, оптимальной для введения термодоноров. Параллельно в идентичных условиях осуществлялся и отжиг контрольных кристаллов.

Результаты и их обсуждение

На основании полученных экспериментальных результатов можно выделить следующие основные закономерности:

1. Отжиг кристаллов Si:Al, полученных методом бестигельной зонной плавки, не приводит к образованию в заметной концентрации ТДА. Данные дефекты не наблюдались также и в выращенном по методу Чохральского Si, легированном примесями В, Ga и In. Генерация ТДА требует одновременно участия в соответствующих реакциях в твердом растворе на основе кремния как примесных атомов алюминия, так и кислорода. Это заключение подтверждают также данные [4], полученные для Si:Al, облученного быстрыми электронами.

2. Присутствие примеси алюминия подавляет генерацию обычных кислородосодержащих термодоноров, по крайней мере тех, которые находятся в зарядовом состоянии +1 и наблюдаются в эксперименте. Этот эффект проявлялся, несмотря на то, что кислород из междоузельного положения в Si:Al в процессе нагрева удалялся более эффективно по сравнению с контрольным Si:B.

3. Интенсивность всех полос ИКП, локализованных в диапазоне 900÷1050 см⁻¹, возрастает синхронно с ростом концентрации удаленных в процессе проведения термообработки основных носителей – дырок, что подтверждает участие атомов алюминия в образовании ТДА.

4. Исследования, проведенные на кремнии в широком диапазоне концентраций кислорода и алюминия, подтвердили предположение [4] об участии в формировании ТДА четырех атомов кислорода и одного атома алюминия. К сожалению, данный вывод не может быть сформулирован для образцов с малым содержанием О и Al из-за относительно большой погрешности в определении концентрации названных

примесей и осложнений, возникающих при дифференцированном подходе к оценке параметров процессов удаления основных носителей заряда и кислорода, а также генерации обычных термодоноров и ТДА.

Так как все полосы инфракрасного поглощения, связанные с ТДА, локализованы в области частот, соответствующих валентным антисимметричным колебаниям кислорода в квазимеждоузельном положении Si – O – Si [2], логично предположить, что они обусловлены центром, имеющим близкую по структуре конфигурацию. Соответствующий сдвиг частот отдельных компонент серии полос для ТДА и квазимолекулы Si – O – Si коррелирует с ситуацией, когда один из атомов кремния в молекуле замещен на более легкий атом алюминия.

Теоретический расчет ТДА

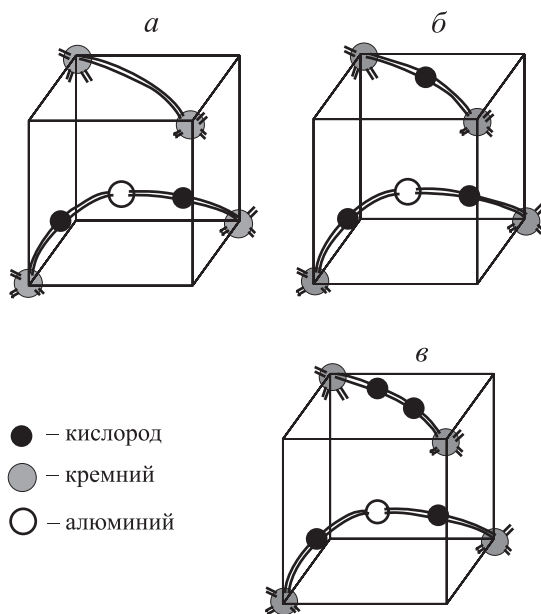
Для выбора наиболее вероятной модели и установления возможного механизма образования донорных алюминийсодержащих термических дефектов был проведен расчет их электронной структуры методом линейной комбинации молекулярных орбиталей (МОЛКАО), в рамках которого каждая орбиталь записывается в следующем виде [6]:

$$|\Psi_i\rangle = \sum_a \sum_l c_i^{a,l} |\varphi_{a,l}\rangle. \quad (1)$$

Здесь индекс i обозначает орбитали, образованные из i -х атомных орбиталей $|\varphi_{a,l}\rangle$ α -х атомов, входящих в состав молекулы или кластера. Коэффициенты $c_i^{a,l}$ обычно находятся из решения вариационным методом уравнений Хартри – Фока – Руутана [7].

Решение уравнений (1) в приближении МОЛКАО обычно проводится для ассоциатов, содержащих весьма ограниченное количество атомов, что определяет целесообразность применения полумпирических схем расчетов [8]. В частности, используется метод Хюккеля, не учитывающий межэлектронное взаимодействие, а для учета зарядовых состояний комплексов применяется метод полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП/2) [5].

Возможные конфигурации комплексов, состоящих из локализованного в узле атома алюминия и атомов



Модели комплексов: Al – O₄ (а); Al – O₂ (б); Al – O₃ (в)

кислорода, представлены на рис. 1. Их электронная структура рассчитывалась методом ППДП/2, причем взаимное расположение атомов Al, O, Si определялось длиной связей O – Al, O – Si, Al – Si с учетом ковалентных радиусов данных элементов: 1,17 Å (Si); 1,26 Å (Al); 0,66 Å (O) [9]. Расчет производился для кластеров: AlO₂Si₄H₁₂ (б); AlO₃Si₄H₁₂ (в); AlO₄Si₄H₁₂ (а).

Молекулярная орбиталь последнего заполненного локального уровня для случая, представленного на рис. 1 б, согласно выполненным расчетам, конструируется из орбиталей отдельных атомов, составляющих квазимолекулу:

$$\begin{aligned} \psi = & 0,000\psi_{Al}(1s) - 0,1025\psi_{Al}(1p_x) + 0,1025\psi_{Al}(1p_y) + 0,000\psi_{Al}(1p_z) + \\ & + 0,000\psi_{O_1}(2s) + 0,370\psi_{O_1}(2p_x) + 0,370\psi_{O_1}(2p_y) + 0,000\psi_{O_1}(2p_z) + \\ & + 0,000\psi_{O_2}(2s) + 0,370\psi_{O_2}(2p_x) + 0,370\psi_{O_2}(2p_y) + 0,000\psi_{O_2}(2p_z) + \\ & + 0,000\psi_{Si_1}(4s) - 0,193\psi_{Si_1}(4p_x) - 0,193\psi_{Si_1}(4p_y) - 0,000\psi_{Si_1}(4p_z) + \dots \end{aligned}$$

Данное состояние является делокализованным, так как имеет место его частичная локализация на атоме алюминия. Поскольку кристаллы, содержащие алюминийкислородные комплексы, обладают электронной проводимостью, реализация конфигурации, представленной на рис. 1 б, маловероятна.

Молекулярная орбиталь, соответствующая последнему заполненному локальному уровню, для центра, изображенного на рис. 1 в, может быть представлена следующим образом:

$$\begin{aligned} \psi = & 0,296\psi_{Al}(1s) - 0,000\psi_{Al}(1p_x) + 0,000\psi_{Al}(1p_y) + 0,000\psi_{Al}(1p_z) - \\ & - 0,000\psi_{O_1}(2s) + 0,073\psi_{O_1}(2p_x) - 0,073\psi_{O_1}(2p_y) + 0,132\psi_{O_1}(2p_z) - \\ & - 0,201\psi_{O_2}(2s) - 0,073\psi_{O_2}(2p_x) + 0,073\psi_{O_2}(2p_y) - 0,132\psi_{O_2}(2p_z) - \\ & - 0,198\psi_{Si_1}(4s) - 0,149\psi_{Si_1}(4p_x) + 0,149\psi_{Si_1}(4p_y) + 0,167\psi_{Si_1}(4p_z) + \dots \end{aligned}$$

Как и в ранее рассмотренном случае, наблюдается частичная локализация электрона, занимающего последнюю заполненную орбиталь, на атоме алюминия.

Для конфигурации, изображенной на рис. 1 а, было получено следующее выражение:

$$\begin{aligned} \psi = & 0,000\psi_{Al}(1s) + 0,000\psi_{Al}(1p_x) + 0,000\psi_{Al}(1p_y) + 0,000\psi_{Al}(1p_z) + \\ & + 0,000\psi_{O_1}(2s) - 0,381\psi_{O_1}(2p_x) - 0,381\psi_{O_1}(2p_y) + 0,000\psi_{O_1}(2p_z) + \\ & + 0,000\psi_{O_2}(2s) + 0,381\psi_{O_2}(2p_x) + 0,3381\psi_{O_2}(2p_y) + 0,000\psi_{O_2}(2p_z) + \\ & + 0,000\psi_{Si_1}(4s) + 0,237\psi_{Si_1}(4p_x) + 0,237\psi_{Si_1}(4p_y) + 0,000\psi_{Si_1}(4p_z) + \dots \end{aligned}$$

Очевидно, что в данном случае локализации электрона на атоме алюминия не наблюдается, что и обуславливает проявление проводимости электронного типа, которая была зафиксирована в эксперименте.

К сожалению, в выполненном расчете, использующем метод сильной связи, возможен лишь ограниченный анализ локальных состояний, учитывающий исключительно характер локализации.

Однако и настоящий квантовомеханический расчет показывает, что при термообработках Si:Al наиболее вероятно формирование комплексов, включающих в свой состав четыре атома кислорода и один атом алюминия. Не следует, конечно, исключать и генерации других центров. Но возможность их наблюдения может лимитироваться как недостаточно высокой концентрацией, так и ограничениями, диктуемыми и локализацией уровня (квазиуровней) Ферми, и сечениями фотоионизации термических дефектов.

Согласно данным измерений эффекта Холла и спектров ИК-поглощения, в состав ТДА входят четыре атома кислорода и один атом алюминия. Дефект является «однозарядным» донором. Что касается механизма его образования, то, по всей вероятности, он определяется миграцией при повышенных температурах квазимеждоузельных атомов кислорода. Когда четыре атома кислорода выстраиваются по направлениям, близким к [111], окружая узловый атом Al, происходит смещение последнего в направлении [100], и два соседних атома кислорода связываются между собой. Освободившийся валентный электрон алюминия принимает участие в электропроводности. Колебания цепочек Si – O – Al в данном случае объясняют появление соответствующих полос ИК-поглощения в области 900÷1050 см⁻¹.

1. Cleland J. W. // Electrochem. Soc. 1982. Vol. 129. № 9. P. 2127.
2. Newman R. C. // J. Phys.: Condens. Mater. 2000. Vol. 12. № 25. P. R335.
3. Бабич В. М., Блецкан Н. И., Венгер Е. Ф. Кислород в монокристаллах кремния. Киев, 1997.
4. Латушко Я. И., Петров В. В. // Физика и техника полупроводников. 1987. Т. 21. № 11. С. 2039.
5. Ильин М. А., Коварский В. Я., Орлов И. Ф. // Зав. лаб. 1984. Т. 50. С. 24.
6. Эварестов Л. А. Квантовомеханические методы в теории твердого тела. Л., 1982.
7. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М., 1972.
8. Губанов В. А., Жуков В. П., Литвинский А. О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М., 1978.
9. Физико-химические свойства элементов: Справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. Киев, 1965.

Поступила в редакцию 21.03.08.

Владимир Васильевич Петров – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории спектроскопии полупроводников при кафедре физики полупроводников и нанoeлектроники.