

Влияние атомов хрома и железа на процессы дефектообразования в кремнии*Ш. Б. Утамурадова, Х. С. Далиев, Ш. Х. Далиев, К. М. Файзуллаев*

В данной работе исследовано влияние атомов хрома и железа на процессы дефектообразования в кремнии. Установлено, что при совместном введении хрома и железа в кремний одновременно с уменьшением концентрации уровней $E_c - 0,41$ эВ и $E_c - 0,51$ эВ (для Cr) и $E_v + 0,41$ эВ (для Fe) наблюдается образование нового уровня в верхней половине запрещенной зоны с энергией ионизации $E_c - 0,30$ эВ, который, вероятно, связан с примесной парой Cr с Fe в Si. Обнаружено, что уменьшение концентраций оптически активных атомов углерода и кислорода N_C^{onm} и N_O^{onm} зависит от концентрации электрически активных атомов хрома и железа и составляет 10–25 % для кислорода, а величина N_C^{onm} почти не меняется.

Ключевые слова: межпримесное взаимодействие, глубокий уровень, инфракрасное поглощение, дефектообразование, хром, железо, кремний.

Ссылка: Утамурадова Ш. Б., Далиев Х. С., Далиев Ш. Х., Файзуллаев К. М. // Прикладная физика. 2019. № 6. С. 90.

Reference: Sh. B. Utamuradova, Kh. S. Daliev, Sh. Kh. Daliev, and K. M. Fayzullaev, Prikl. Fiz., No. 6, 90 (2019).

Введение

В последние годы изучение межпримесного взаимодействия является одной из важнейших проблем физики глубоких центров в полупроводниках. Взаимодействие примесей, создающих глубокие энергетические состояния в запрещенной зоне кремния, может привести к значительному изменению электрических и фотоэлектрических свойств полупро-

водника, формированию различных кластеров и выделений второй фазы [1–6].

В связи с этим более детальное исследование поведения в кремнии переходных элементов – хрома и железа, их взаимодействия с технологическими примесями – кислородом и углеродом, безусловно, актуально. Поэтому в данной работе приводятся результаты исследования межпримесного взаимодействия в кремнии, легированном хромом и железом, с помощью нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) и инфракрасной спектроскопии (ИК-поглощения) [7–10]. Изучался также энергетический спектр глубоких уровней (ГУ) в кремнии, отдельно и одновременно легированном хромом и железом.

Экспериментальная часть

Для экспериментов использовался кремний *n*- и *p*-типа проводимости, выращенный методом Чохральского с удельным сопротивлением $0,3 \div 100$ Ом см. Исходный кремний был легирован фосфором (*n*-Si) или бором (*p*-Si). При этом концентрации легирующих примесей составляли $7,3 \times 10^{13} \div 7,1 \times 10^{15}$ см⁻³ в *n*-Si и $4,7 \times 10^{14} \div 4,3 \times 10^{16}$ см⁻³ в *p*-Si.

Утамурадова Шарифа Бекмурадовна¹, директор, д.ф.-м.н., профессор.

Далиев Хожакбар Султанович², директор, д.ф.-м.н., профессор.

Далиев Шахрух Хожакбарович³, в.н.с., к.ф.-м.н.

Файзуллаев Кахрамон Махмуджанович¹, докторант.

¹ НИИ физики полупроводников и микроэлектроники при Национальном университете Узбекистана.

Узбекистан, 100057, Ташкент, ул. Янги Алмазар, 20.

E-mail: sh-utamuradova@yandex.ru

² Филиал НИУ «МЭИ» в г. Ташкенте.

Узбекистан, 100174, Ташкент, ул. Университетская, 2.

E-mail: dalievkhs@yandex.ru

³ Национальный университет Узбекистана.

Узбекистан, 100174, Ташкент, Вузгородок,

ул. Университетская, 4.

Статья поступила в редакцию 20 августа 2019 г.

Концентрации *оптически* активных кислорода и углерода в исходных образцах кремния *n*- и *p*-типа проводимости составляли соответственно $N_{O}^{opt} \sim 6,2 \times 10^{17} \div 1,3 \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и углерода $N_C^{opt} = 2 \times 10^{15} \div 2 \div 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Оценку содержания кислорода N_O^{opt} и углерода N_C^{opt} производили по спектрам ИК-поглощения в области волновых чисел $k = 1100 \text{ см}^{-1}$ (кислородная полоса при 9,1 мкм) и $k = 610 \text{ см}^{-1}$ (углеродная полоса при 16,4 мкм), измеренным на инфракрасном спектрофотометре Specord-IR-75 в двухлучевой схеме при 300 К [11]. В качестве контрольного (эталонного) образца использовался полированный бескислородный кремний той же толщины, что и исследуемый образец, с $N_O^{opt} \leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $N_C^{opt} = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Раздельное и одновременное легирование кремния хромом и железом производилось диффузионным методом из газовой фазы в откачанных кварцевых ампулах при температурах $T = 900 \div 1250 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2÷100 часов, при этом с последующим охлаждением с различными скоростями [12]. В качестве контрольных образцов использовался исходный *n*- и *p*-Si, выращенный методом Чохральского и подвергнутый высокотемпературной обработке (ВТО) при тех же условиях, что и легирование кремния хромом и железом (но без их примеси). После диффузионного отжига и сошлифовки приповерхностного слоя толщиной 80÷100 мкм, обогащенного введенной примесью, в образцах Si<Cr>, Si<Fe> и Si<Cr,Fe>, измерялось удельное сопротивление ρ с помощью 4-зондового метода и определялся тип проводимости с помощью метода термозонда [13].

Результаты и их обсуждение

Результаты измерений удельного сопротивления и типа проводимости в исходных образцах кремния и после его легирования хромом свидетельствуют о донорном характере уровней, вводимых хромом в запрещенную зону кремния. Так, при диффузионном введении Cr в *p*-Si наблюдается увеличение удельного сопротивления, а в *n*-Si заметного изменения удельного сопротивления не наблюдается.

Анализ полученных данных показывает, что диффузионное введение Fe в *n*-Si также не приводит к заметному изменению удельного сопротивления образцов *n*-Si<Fe>, в то время как введение Fe в *p*-Si существенно увеличи-

вает ρ (т.е. образцы *p*-Si<Fe> становятся высокоомными), а в некоторых случаях (диффузия Fe при $T_d = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$, с последующим быстрым охлаждением) приводит даже к компенсации образцов *p*-Si. Эти результаты свидетельствуют о донорном характере глубоких уровней, образующихся при диффузионном введении атомов железа в кремний. Одновременное или последовательное введение атомов Cr и Fe в решетку кремния приводит к интенсивному увеличению удельного сопротивления в низкоомном *n*-Si, а в *p*-Si удельное сопротивление почти не меняется. Отметим, что характер легирующих примесей в исходном кремнии и его тип проводимости не оказывают заметного влияния на концентрации и энергии ионизации глубоких уровней, создаваемых атомами хрома или железа в кремнии. При этом какой либо зависимости концентрации диффузионно введенных примесей хрома и железа от концентрации исходных примесей не было обнаружено.

Рассмотрим результаты измерений энергетического спектра глубоких уровней в образцах кремния, раздельно легированного хромом и железом, одновременно или последовательно легированного хромом и железом.

На рис. 1 приведены спектры DLTS образцов *n*-Si+ВТО (кривая 1), *n*-Si<Cr> (кривая 2), *n*-Si<Fe> (кривая 3) и Si<Cr, Fe> (кривые 4 и 5), измеренные в режиме постоянного напряжения ($V = 8 \text{ В}$) в интервале температур 77–300 К при $t_1 = 10 \text{ мс}$ и $t_2 = 60 \text{ мс}$ (здесь t_1 и t_2 – границы окна скоростей эмиссии) [8–10].

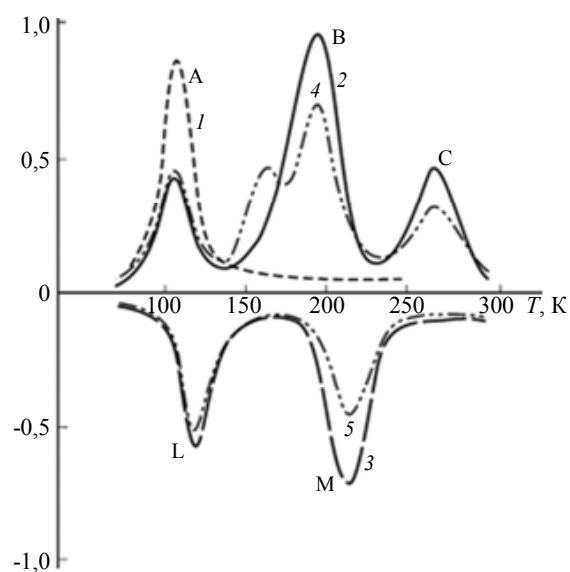


Рис. 1. Спектры DLTS в образцах исходного Si (1), Si<Cr> (2), Si<Fe> (3) и Si<Cr,Fe> (4, 5).

Далее проводилась обработка спектров DLTS путем расчета зависимостей $\lg\theta = f(1/T)$, полученных из этих спектров сравнением $\Delta C/C_M$ с расчетной кривой $S(\theta)/S_m(\theta)$, где $\theta = (e_n)^{-1}$ – постоянная времени перезарядки глубоких уровней, $S(\theta)$ – нормированный сигнал DLTS, $S_m(\theta)$ – максимальное значение нормированного сигнала DLTS [8–10]. Расчеты спектров в образцах n -Si<Cr> (кривая 2), показали, что диффузионное введение атомов хрома приводит к образованию трех глубоких уровней в верхней половине запрещенной зоны, с фиксированным значением энергии ионизации $E_c - 0,20$ эВ, $E_c - 0,41$ эВ и $E_c - 0,51$ эВ, причем только два последних уровня связаны с атомами хрома. Аналогичные параметры глубоких уровней хрома были получены нами в работах [12, 14]. Следует отметить, что в некоторых образцах n -Si<Cr> с недостаточно тщательной очисткой поверхности образцов перед диффузией наблюдались глубокие уровни с $E_c - 0,30$ эВ и $E_v + 0,41$ эВ в заметной концентрации. Для идентификации этих уровней в образцах n -Si<Cr> проводились дополнительные низкотемпературные (НТО) и высокотемпературные (ВТО) термообработки в интервале температур соответственно 100–300 °С и 900–1200 °С.

Параметры ГУ $E_c - 0,30$ эВ и изменение его концентрации по мере НТО подобны поведению комплекса Fe-Au, о котором сообщалось в работе [15]. Весьма вероятно, что и в нашем случае обнаруженный уровень $E_c - 0,30$ эВ в образцах n -Si<Cr> является комплексом типа Fe-Cr. Дополнительным аргументом в пользу идентификации центра с уровнем $E_c - 0,30$ эВ как комплекса Fe-Cr может явиться также и тот факт, что эффективность его образования зависит от температуры ВТО и степени очистки образцов перед ТО. Вероятно также, что источником Fe является недостаточно очищенная перед ВТО поверхность образцов n -Si<Cr>. Возможно также, что атомы Fe попали в кремний в процессе выращивания и при последующем медленном охлаждении перешли в неактивное состояние, а ВТО при 1200 °С активировала эти атомы, чем и может быть обусловлено образование ГУ $E_c - 0,30$ эВ. Предположение о связи этого ГУ с примесной парой Fe-Cr подкрепляется также и синхронными изменениями концентрации уровней

$E_v + 0,41$ эВ: эти изменения почти равны и противоположны изменениям концентрации ГУ $E_c - 0,30$ эВ.

Таким образом, формирование предполагаемого комплекса Fe-Cr приводит к уменьшению атомов Fe в электроактивном состоянии, и наоборот, распад комплекса Fe-Cr при температурах $T > 200$ °С приводит к соответствующему увеличению концентрации уровней Cr.

Для проверки сделанных выше предположений проводились эксперименты со специальным легированием Fe образцов n -Si<Cr>. Диффузия проводилась при 900–1200 °С в течение 0,5–2 часов в открытой трубе на воздухе из нанесенного слоя Fe с последующей закалкой.

Диффузионное введение атомов Fe в Si, приводит к образованию трех ГУ в запрещенной зоне, с фиксированными энергиями ионизации $E_c - 0,20$ эВ, $E_v + 0,21$ эВ, и $E_v + 0,41$ эВ и сечениями захвата носителей тока $\sigma_n = 4 \times 10^{-17}$ см², $\sigma_p = 5 \times 10^{-16}$ см², $\sigma_p = 3 \times 10^{-15}$ см² соответственно (рис. 1, кривая 3). Ранее в работе [5] из одновременных измерений спектров ФЕ и ИРЕ нами было установлено, что ГУ $E_v + 0,41$ эВ связан с нейтральными атомами Fe в Si в состоянии Fe⁰, а уровни $E_c - 0,20$ эВ и $E_v + 0,21$ эВ, по всей вероятности, являются дефектами термообработки, поскольку они наблюдаются и в контрольных термообработанных (без примеси) образцах Si.

Сопоставление спектров DLTS в образцах n -Si<Fe>, охлажденных с различными скоростями $v_{охл}$, показывает, что эффективность образования ГУ железа существенно зависит от $v_{охл}$: концентрация уровня $E_v + 0,41$ эВ в быстро охлажденных образцах на порядок выше, чем в образцах n -Si<Fe>, медленно охлажденных после диффузии. Добавим, что концентрация глубоких уровней, связанных с атомами хрома или железа, не зависит от концентрации мелких легирующих примесей (фосфора или бора) в исходных образцах.

Здесь следует отметить, что имеется разница в 1–1,5 порядка между концентрацией электрически активных атомов как хрома, так и железа и полной концентрацией (растворимостью) введенной примеси, что нами было обнаружено ранее из сопоставления результатов нейтронно-активационного анализа и измерения спектров DLTS [16].

На рис. 1 (кривые 4 и 5) приведен также типичный спектр DLTS образцов Si, совместно легированных хромом и железом. Из анализа этих спектров следует, что при одновременном или последовательном введении Cr и Fe в Si концентрации глубоких уровней, связанных с электрически активными атомами хрома и железа, значительно снижаются. Детальный анализ кривых 4 и 5 на спектрах DLTS показывает, что при одновременном введении хрома и железа в кремний одновременно с уменьшением концентрации уровней $E_c - 0,41$ эВ и $E_c - 0,51$ эВ (Cr) и $E_v + 0,41$ эВ (Fe) наблюдается образование нового уровня в верхней половине запрещенной зоны с энергией ионизации $E_c - 0,30$ эВ.

Результаты емкостных измерений показали, что в этих образцах также наблюдается ГУ $E_c - 0,30$ эВ. Эффективность его образования увеличивается с ростом температуры диффузии Fe в Si и значительно выше, чем в образцах n -Si<Cr>+ВТО при одинаковой температуре ТО. Кинетика отжига уровня $E_c - 0,30$ эВ, введенного в n -Si<Cr> как при диффузии Fe, так и при ВТО, одинакова. Эти результаты подтверждают предположение о связи ГУ $E_c - 0,30$ эВ с примесной парой Cr с Fe в Si.

Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что при ВТО в интервале $900 \div 1200$ °C с последующей резкой закалкой образцов Si<Cr> наблюдается также новый ГУ $E_c - 0,30$ эВ, который отличается термической нестабильностью и образование или отжиг его сопровождаются синхронными изменениями концентрации уровня хрома.

Нами изучались особенности ИК-поглощения [17] в образцах Si, легированных хромом и железом. На рис. 2 приведены типичные спектры ИК-поглощения, определяемые через спектры пропускания T , в образцах Si (1), Si<Fe> (2), Si<Cr> (3) и Si<Cr,Fe> (4), из которых видно, что уменьшение концентрации оптически активного кислорода $N_{O^{opt}}$ составляет 10–25 % в зависимости от температуры диффузии Cr и Fe в кремнии. Как следует из измерений спектров ИК-поглощения, диффузионное введение Cr (рис. 2, кривая 3) в решетку Si приводит к более сильному уменьшению концентрации оптически активного кислорода, чем в случае железа (рис. 2, кривая 2) в кремнии.

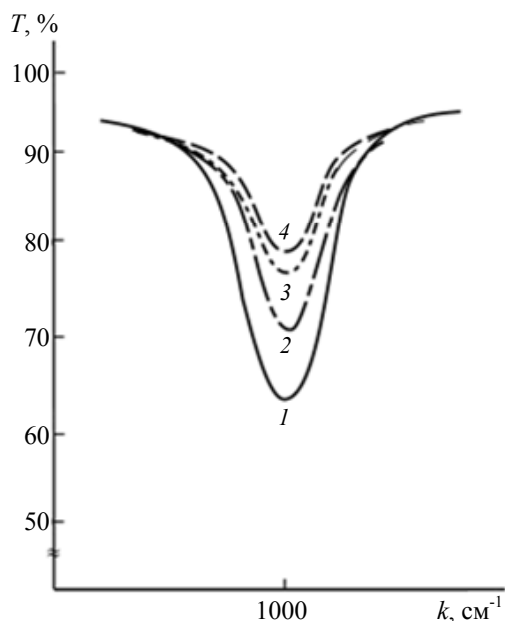


Рис. 2. Спектры ИК-поглощения, определенные по спектрам пропускания T , в образцах исходного Si (1), Si<Fe> (2), Si<Cr> (3) и Si<Cr,Fe> (4).

Следует отметить, что в образцах Si<Cr> концентрация оптически активного углерода почти не меняется.

Ранее нами было показано, что в Si, легированном железом при 1000 °C и 1200 °C с последующим быстрым охлаждением в зависимости от концентрации электроактивного железа, уменьшение $N_{O^{opt}}$ составляло от 8 до 15 % [16]. Эффект уменьшения концентрации оптически активного углерода при введении Fe в Si, был значительно сильнее и составлял 30–40 %. В медленно охлажденных образцах таких эффектов не наблюдалось.

Анализ результатов, полученных в данной работе, позволяет сделать вывод, что различие в уменьшении $N_{O^{opt}}$ в образцах Si<Cr> и Si<Fe>, вероятно, обусловлено разным характером взаимодействия атомов хрома и железа с технологическими примесями в кремнии. Для определения природы возможных комплексов, которые могут образовывать атомы хрома и железа с кислородом или углеродом, необходимо проведение дополнительных структурных исследований.

Изучение особенности спектров ИК-поглощения в Si, одновременно легированном хромом и железом показало, что в таких образцах наблюдается еще большее уменьшение концентрации оптически активного межзольного кислорода $N_{O^{opt}}$ (рис. 2, кривая 4).

Заклучение

Из анализа полученных в работе результатов следует, что диффузионное введение примесей хрома и железа в кремний приводит образованию ряда глубоких уровней с фиксированными энергиями ионизации $E_c - 0,41$ эВ и $E_c - 0,51$ эВ (для Cr) и $E_v + 0,41$ эВ (для Fe), причем уровни $E_c - 0,20$ эВ и $E_v + 0,21$ эВ, по всей вероятности, являются дефектами термообработки, поскольку они наблюдаются и в контрольных термообработанных (без примеси) образцах Si. Кроме того, обнаружено, что при совместном введении хрома и железа в кремний одновременно с уменьшением концентрации уровней $E_c - 0,41$ эВ и $E_c - 0,51$ эВ (Cr) и $E_v + 0,41$ эВ (Fe) наблюдается образование нового уровня в верхней половине запрещенной зоны с энергией ионизации $E_c - 0,30$ эВ, который, вероятно, связан с примесной парой Cr с Fe в Si.

Установлено, что легирование кремния хромом или железом приводит к значительному уменьшению концентрации оптически активного междоузельного кислорода N_{O}^{opt} . Обнаружено, что при одновременном введении обеих примесей (Cr и Fe) наблюдается эффект еще большего уменьшения N_{O}^{opt} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Далиев Х. С., Лебедев А. А. Свойства легированных полупроводниковых материалов. – М.: Наука, 1990.

2. Wang F. Y. Impurity Doping Processes in Silicon – North Holland Publishing, North Holland, 2013.

3. Гуртов В. А. Твердотельная электроника. – М.: Техносфера, 2005.

4. Зайнабидинов С. З., Далиев Х. С. Дефектообразование в кремнии. – Ташкент: Университет, 1993.

5. Лебедев А. А., Котов Б. А., Крейсль Й., Утамуродова Ш. Б. // ФТП. 1985. Т. 19. Вып. 2. С. 349.

6. Абдурахманов К. П., Далиев Х. С., Куликов Г. С., Лебедев А. А., Назыров Д. Э., Утамуродова Ш. Б. // ФТП. 1986. Т. 20. Вып. 1. С. 185.

7. Karazhanov S. Z., Syre M. V., Olaisen B. R., Holt A. O. // Energy Procedia. 2011. Vol. 8. No. 2. P. 23.

8. Lang D. V. // J. Appl. Phys. 1974. Vol. 45. No. 7. P. 3023.

9. Miller G. L., Lang D. V., Kimerling L. C. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1977. Vol. 7. P. 377.

10. Берман Л. С., Лебедев А. А. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. – Л.: Наука, 1981.

11. Мальшиев В. А. // ФТП. 1974. Т. 8. Вып. 1. С. 148.

12. Utamuradova Sh. B. // Science and World. 2018. Vol. 54. No. 2. P. 12.

13. Павлов Л. П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. – М.: Высшая школа, 1987.

14. Utamuradova Sh. B., Alimbekov Z., Zarifbaev J. Sh., Sayfulloev Sh. A. // Science and World. 2018. Vol. 62. No. 10. P. 40.

15. Awadelkarim O. O., Monemar B. A. // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 64. No. 11. P. 6210.

16. Утамуродова Ш. Б. Автореферат докторская диссертация, 2017.

17. Утамуродова Ш. Б., Далиев Х. С., Бозорова О. А. // Вестник университета. 2003. № 3. С. 44.

PACS: 71.55.Eq

The influence of chromium and iron atoms on the processes of defect formation in silicon

Sh. B. Utamuradova¹, Kh. S. Daliev², Sh. Kh. Daliev³, and K. M. Fayzullaev¹

¹ Institute of Semiconductor Physics and Microelectronics at the National University of Uzbekistan

20 Yangi Almazar st., Tashkent, 100057, Uzbekistan

E-mail: sh-utamuradova@yandex.ru

² Branch of National Research University “MPEI” in Tashkent

2 Universitetskaya st., Tashkent, 100174, Uzbekistan

E-mail: dalievkhs@yandex.ru

³ National University of Uzbekistan
4 Universitetskaya st., Vuzgorodok, Tashkent, 100174, Uzbekistan
E-mail: qahramon_fayz@mail.ru

Received August 20, 2019

Consideration is given to the effect of chromium and iron atoms on the processes of defect formation in silicon. It was found that with the simultaneous introduction of chromium and iron into silicon simultaneously with a decrease in the concentration of the levels $E_c - 0.41$ eV and $E_c - 0.51$ eV (Cr) and $E_v + 0.41$ eV (Fe), a new level is formed in the upper half of the band gap with the ionization energy $E_c - 0.30$ eV, which is probably associated with an impurity pair of Cr with Fe in Si. It was found that the decrease in N_C^{opt} and N_O^{opt} depends on the concentration of electrically active atoms of chromium and iron. It is 10–25 % for oxygen, and the value of N_C^{opt} almost does not change.

Keywords: interimpurity interaction, deep levels, resistivity, type of conductivity, infrared absorption, defect formation, high-resistance silicon.

REFERENCES

1. Kh. S. Daliev and A. A. Lebedev, *Properties of doped semiconductor materials* (Moscow: Nauka, 1990) [in Russian].
2. F. Y. Wang, *Impurity Doping Processes in Silicon* (North Holland Publishing, North Holland, 2013).
3. V. A. Gurtov, *Solid state electronics* (Moscow, Technosfera, 2005) [in Russian].
4. S. Z. Zainabiddinov and Kh. S. Daliev, *Defect formation in silicon* (Tashkent: University, 1993) [in Russian].
5. A. A. Lebedev, B. A. Kotov, Y. Kreisl, and Sh. B. Utamuradova, *Sov. Semiconductors*, **19**, 349 (1985).
6. K. P. Abdurakhmanov, Kh. S. Daliev, G. S. Kulikov, A. A. Lebedev, D. E. Nazirov, and Sh. B. Utamuradova, *Sov. Semiconductors* **20** (1), 185 (1986).
7. S. Z. Karazhanov, M. V. Syre, B. R. Olaisen, and A. O. Holt, *Energy Procedia* **8** (2) 23 (2011).
8. D. V. Lang, *J. Appl. Phys.* **45**, 3023 (1974).
9. G. L. Miller, D. V. Lang, and L. C. Kimerling, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **7**, 377 (1977).
10. L. S. Berman and A. A. Lebedev, *Capacitive spectroscopy of deep centers in semiconductors* (Leningrad, Nauka, 1981) [in Russian].
11. V. A. Malishev, *Sov. Semiconductors* **8**, 148 (1974).
12. Sh. B. Utamuradova, *Science and World* **54**, 12 (2018).
13. L. P. Pavlov, *Methods for measuring the parameters of semiconductor materials* (Moscow, High school, 1987) [in Russian].
14. Sh. B. Utamuradova, Z. Alimbekov, J. Sh. Zarifbaev, and Sh. A. Sayfulloev, *Science and World* **62** (10), 40 (2018).
15. O. O. Awadelkarim and B. A. Monemar, *J. Appl. Phys.* **64** (11), 6306 (1988).
16. Sh. B. Utamuradova, *Abstract of doctoral dissertation*, (Tashkent, 2017).
17. Sh. B. Utamuradova, Kh. S. Daliev, and O. A. Bozorov, *Vestnik Universiteta* **3**, 44 (2003).