

## О ПРИРОДЕ ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩЕГО ДЕФЕКТА С УРОВНЕМ $E(-/+)=E_c-0.075$ эВ В ОБЛУЧЕННОМ КРЕМНИИ

И.Ф. Медведева<sup>1)</sup>, В. П. Маркевич<sup>2)</sup>, Е.А. Фадеева<sup>3)</sup>, Л.И. Мурин

<sup>1)</sup>Белорусский государственный медицинский университет,  
пр. Дзержинского 83, 220016 Минск, Беларусь, medvedeva@ifftp.bas-net.by

<sup>2)</sup>Университет Манчестера, Манчестер M60 1QD, Англия,  
v.markevich@manchester.ac.uk

<sup>3)</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь

Исследованы процессы образования и отжига метастабильного водородосодержащего радиационного дефекта с уровнем  $E(-/+)=E_c-0.075$  эВ ( $D_{0.075}$ ) в кристаллах Cz-Si<O> n-типа, подвергнутых облучению быстрыми электронами с  $E=3.5$  МэВ и отжигу в интервале температур 275-425 °С. Перед облучением кристаллы насыщались водородом путем высокотемпературной *in*-диффузии из газовой среды. Из анализа данных по кинетике накопления и исчезновения комплекса  $D_{0.075}$  установлены значения энергий активации его образования и отжига,  $E_{a-обр}=1.9 \pm 0.3$  эВ и  $E_{a-отж}=2.1 \pm 0.05$  эВ, соответственно. Полученные результаты позволяют утверждать о вхождении в состав комплекса  $D_{0.075}$  атома водорода и кислородосодержащего радиационного дефекта  $C_i-O_i$ .

**Ключевые слова:** кремний; насыщение водородом; облучение электронами; радиационные дефекты; энергия активации отжига.

## HYDROGEN-CONTAINING DEFECT WITH an $E(-/+)$ ENERGY LEVEL at $E_c-0.075$ eV in IRRADIATED SILICON

I.F. Medvedeva<sup>1)</sup>, V.P. Markevich<sup>2)</sup>, E.A. Fadzeeva<sup>3)</sup>, L.I. Murin

<sup>1)</sup>Belarusian State Medical University, 83 Dzerzhinski Ave., 220116 Minsk, Belarus,  
medvedeva@ifftp.bas-net.by

<sup>2)</sup>The University of Manchester, Manchester M60 1QD, United Kingdom

<sup>3)</sup>Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus,  
19 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus

Formation and annihilation processes of a metastable hydrogen-containing radiation-induced complex with an  $E(-/+)$  energy level at  $E_c-0.075$  eV ( $D_{0.075}$ ) have been investigated in n-type Cz-Si<O> crystals, which were subjected to irradiation with 3.5 MeV electrons and heat-treatments in the temperature range 275-425 °C. Before irradiation the crystals were saturated with hydrogen by high-temperature *in*-diffusion from  $H_2$  gas ambient. From the analysis of data on kinetics of accumulation and annealing of the  $D_{0.075}$  complex the values of activation energies of the defect formation and annihilation processes have been determined as  $E_{a-form}=1.9 \pm 0.3$  eV and  $E_{a-ann}=2.1 \pm 0.05$  eV, respectively. It is argued that the  $D_{0.075}$  complex consists of a hydrogen atom and oxygen-containing radiation-induced defect,  $C_i-O_i$ .

**Keywords:** silicon; hydrogen saturation; electron irradiation; radiation defects; activation energy of annealing.

### Введение

Взаимодействие примесных атомов водорода с радиационными дефектами (РД) приводит к образованию электрически активных центров с уровнем  $E_c-0.075$  эВ ( $D_{0.075}$ ) [1]. В водородосодержащем облученном кремнии были обнаружены также мелкие донорные центры D1-D3 [2, 3], образование и отжиг которых происходит в температурном интервале 270-600°С.

Было установлено, что свойства комплекса D1 близки к свойствам метастабильного водородосодержащего центра  $D_{0.075}$ , образующегося при отжиге облученных кристаллов Si<O, H> [1]. Проведенные комплексные исследования  $D_{0.075}$  — центров [1, 4-6] показали, что они являются многозарядными дефектами с отрицательной корреляционной энергией ( $U < 0$ ), т.е. дефектами с инверсным расположением

ем уровней [4, 5]. Положение уровня заполнения центра  $D_{0.075}$  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. Полученные методами ЭПР и ИК - поглощения данные [6] позволили предположить, что в состав этого центра могут входить как атомы остаточных технологических примесей (С,  $O_2$ , Н), так и дефекты радиационного происхождения (РД).

Однако механизм образования и состав  $D_{0.075}$  - комплексов не были окончательно установлены. В данной работе изучено влияние концентрации вводимых радиационных дефектов при облучении быстрыми электронами на образование дефектов  $D_{0.075}$ , а также исследована кинетика их накопления и отжига.

### Материалы и методы исследования

Исследовались кристаллы n-Cz-Si ( $N_0 = (8.0-8.5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_C = (2-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), насыщенные водородом при термообработке их в атмосфере водорода ( $p = \sim 1$  атм.) при  $T = 900-1000^\circ\text{C}$  (2 ч). Кристаллы Si облучались быстрыми электронами ( $E = 3.5$  МэВ,  $I = 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ) при  $T = 20^\circ\text{C}$ . Изохронные 30-минутные отжиги и изотермические при температурах, соответствующих стадиям образования и отжига дефекта (275-325 и 375-425 $^\circ\text{C}$ ), проводились на воздухе. Концентрации центров определялись из анализа спектров DLTS и температурных (77-400 К) зависимостей постоянной Холла.

### Результаты и их обсуждение

При отжиге образцов кремния, насыщенных водородом посредством высокотемпературной in-диффузии, но не подвергавшихся облучению электронами, образование дефекта  $D_{0.075}$  не наблюдалось [1]. Этот факт указывает на то, что наличие радиационных дефектов является необходимым условием образования ком-

плексов  $D_{0.075}$ . Для выяснения роли РД в формировании  $D_{0.075}$  проведено облучение водородосодержащих образцов Si различными дозами быстрых электронов.

На рис. 1 приведены зависимости концентрации центров  $D_{0.075}$  от времени отжига для различных доз облучения.

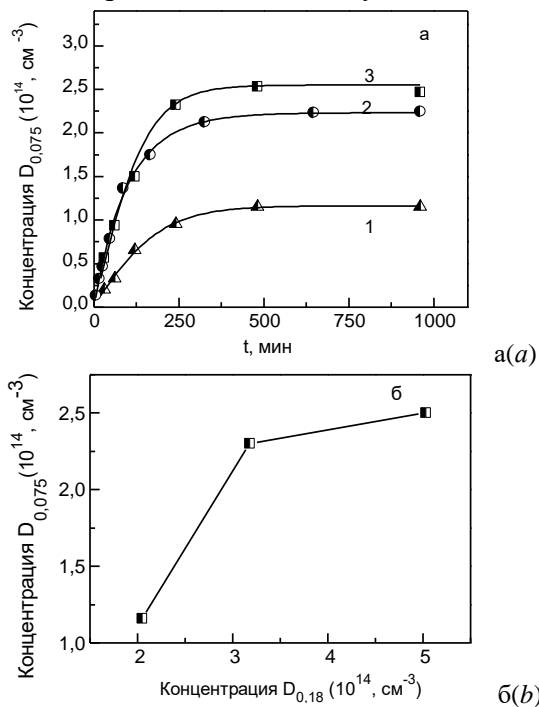


Рис. 1. Зависимость концентрации образующихся  $D_{0.075}$  при температуре отжига  $300^\circ\text{C}$  в образцах насыщенных водородом и облученных различными дозами быстрых электронов:  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  - кривая 1;  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  - 2;  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  - 3, от времени отжига (а) и концентрации А-центров ( $D_{0.18}$ ) (б)

Как видно из рис. 1, при увеличении дозы облучения, сопровождающейся ростом концентрации РД, наблюдается рост концентрации комплексов  $D_{0.075}$ . Это факт указывает на вхождение в состав этих комплексов РД. Однако, следует отметить, что при дальнейшем увеличении дозы облучения, и, соответственно, концентрации РД, концентрация образующегося дефекта  $D_{0.075}$  увеличивается незначительно (рис. 1б), что может указывать на ограниченное количество водорода, вво-

димого в кристаллы кремния при высокотемпературных обработках.

Известно, что содержание водорода, вводимого в кристаллы кремния при температурах обработки 900-1000 °С, соответствует его растворимости, которая изменяется с температурой как:  $N_s = 9.1 \cdot 10^{21} \exp[-1.80(\text{эВ})/kT] \text{ см}^{-3}$ . И как отмечалось ранее [5], при отжиге облученных образцов Si, предварительно обработанных в водородосодержащей среде, в образцах, обработанных при более высоких температурах, наблюдалось увеличение концентрации  $D_{0.075}$ , что указывало на включение в его состав атомов водорода.

Таким образом, формирование  $D_{0.075}$  существенно зависит как от содержания водорода, так и от концентрации РД. Для получения дополнительной информации о механизме образования данного комплекса нами были исследованы кинетики его образования и отжига.

На рис. 2 приведены изменения концентрации водородосодержащего центра в процессе изотермических отжигов. Как видно из рисунка, характер приведенных зависимостей одинаков для всех температур отжига – с ростом времени отжига наблюдается увеличение концентрации  $D_{0.075}$  центра с последующим выходом на плато. Значение максимальной концентрации  $D_{0.075}$  при всех температурах отжига примерно одинаково и составляет  $\sim 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , что сравнимо с концентрацией доминирующих после облучения А-центров. Времена достижения максимальных значений концентрации центра заметно отличаются для различных температур отжига. Анализ кинетики накопления  $D_{0.075}$  (рис. 2) показал, что экспериментально полученные зависимости его концентрации 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, центр  $D_{0.075}$  образуется в результате взаимодействия водородосодержащих дефектов с дефектами радиационного происхождения. Скорость образования центра может быть представлена, как

$$\frac{dN_{D_{0.075}}}{dt} = kN_{RD}N_H, \quad (1)$$

где  $N_{D_{0.075}}^0$  – концентрация образующихся дефектов, k – постоянная скорости образования  $D_{0.075}$ ,  $N_{RD}$  и  $N_H$  – концентрации РД и водорода, соответственно.

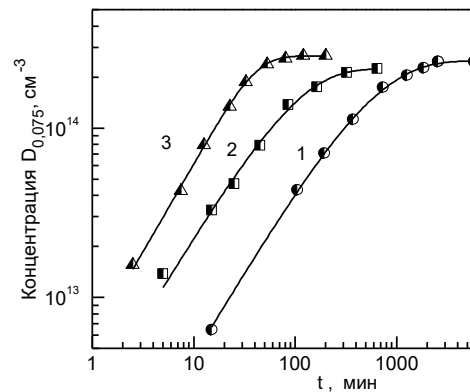


Рис. 2. Кинетика образования  $D_{0.075}$ -центров при различных температурах отжига: 280°C - 1; 300°C - 2; 325°C - 3

Fig. 2. Kinetics of  $D_{0.075}$ -centers formation at different annealing temperatures: 280°C - 1; 300°C - 2; 325°C - 3.

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

$$\begin{aligned} N_{RD}(t) &= N_{RD}^0(t) - N_{D_{0.075}}(t), \\ N_H(t) &= N_H^0(t) - N_{D_{0.075}}(t), \end{aligned} \quad (2)$$

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

$$N_{D_{0.075}} = \frac{N_H^0}{\left(1 + \left(\frac{1 - N_H^0/N_{RD}^0}{\exp[(N_{RD}^0 - N_H^0)kt] - 1}\right)\right)} \quad (3)$$

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

Расчетные зависимости концентрации  $D_{0.075}$ , полученные по формуле (3) посредством обработки методом наименьших квадратов для случая  $N_H^0 \neq N_{RD}^0$  приведе-

ны на рис. 2 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 ( $N^{\circ}_H/N^{\circ}_{РД}$ ,  $k$ ), что, по-видимому, связано с недостаточной точностью определения значений концентрации  $D_{0,075}$  – комплексов на эксперименте. Полученное значение энергии активации образования ( $E_a$ ) исследуемого центра составляет величину  $E_a = 1.9 \pm 0,3$  эВ (см. рис. 3). В работе [7] для образцов Si, облученных большими дозами электронов ( $\sim 5 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ ) значение  $E_a$  образования  $D_{0,075}$  было определено как 1.8 эВ. Провести исследования кристаллов, облученных большими дозами электронов в нашем случае не представлялось возможным, т.к. электрические измерения не позволяют точно определять концентрацию дефектов в компенсированном Si.

С целью выяснения механизма отжига  $D_{0,075}$  были проведены изотермические отжига. На рис. 4 приведены зависимости неотожженной доли центров  $D_{0,075}$  от времени отжига при  $T = 375, 390$  и  $405^{\circ}\text{C}$ . Зависимости имеют линейный характер и хорошо описываются уравнением первого порядка, т.е. концентрация центра уменьшается по закону

$$N_{D_{0,075}} = N_{D_{0,075}}^0 \exp(-t/\tau), \quad (4)$$

$\tau$  – постоянная отжига,  $N_{D_{0,075}}^0$  – концентрация дефектов  $D_{0,075}$  до отжига.

Зависимость  $\tau$  от температуры отжига приведена на рисунке 4 и может быть описана, как:

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

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

$$E = 2.1 \pm 0.05 \text{ эВ}, \text{ а } \nu = 6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

На основании полученных данных предполагается, 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.

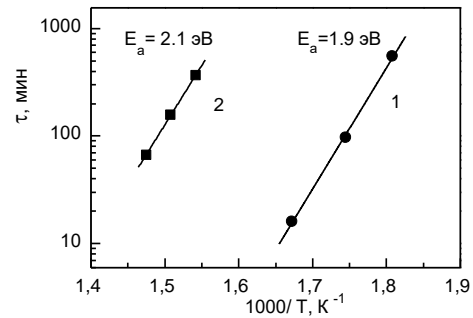


Рис. 3. Зависимость постоянной времени накопления (1) и отжига (2)  $D_{0,075}$  от температуры  
Fig. 3. Dependence of the time constant of accumulation (1) and annealing (2)  $D_{0,075}$  on temperature

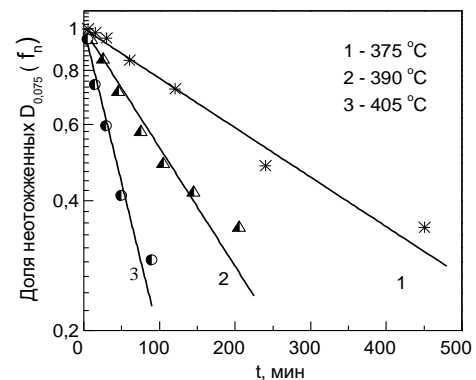


Рис. 4. Зависимость доли неотожженных  $D_{0,075}$  при различных температурах от времени отжига  
Fig. 4. Dependence of the fraction of unannealed  $D_{0,075}$  at different temperatures on the annealing time

Учитывая установленную зависимость концентрации дефекта  $D_{0,075}$  от концентрации РД и водорода, можно предположить, что это дефект, включает один из основных радиационных дефектов и один или два атома водорода.

Об образовании  $D_{0,075}$ -дефектов на основе РД, включающих атомы кислорода, свидетельствуют следующие результаты: во - первых, не обнаружено образования  $D_{0,075}$  дефектов - при отжиге облученных кристаллов Si<H>, полученных методом зонной плавки; во - вторых, дефект не

наблюдался в необлученных кристаллах  $\text{Si}\langle\text{O}, \text{H}\rangle$ , прошедших изохронный отжиг при  $T = 100\text{-}425\text{ }^\circ\text{C}$ ; в - третьих, максимальная концентрация  $D_{0.075}$  в исследованных кристаллах в несколько раз превышала концентрацию дивакансий ( $V_2$ ) и была сравнима с концентрацией доминирующих после облучения А-центров или комплексов включающих междоузельные атомы кислорода и углерода,  $\text{C}_i\text{-O}_i$  ( $N_{D_{0.075}} \cong 80\text{-}90\% N_A$ , в то время как  $N_{V_2} \leq 20\% N_A$ ).

Заключение о том, что  $D_{0.075}$  -центр является комплексом V-O-H было сделано ранее в работе [3]. Однако, согласно данным [8, 9], такая интерпретация природы  $D_{0.075}$ -центров вызывает сомнения, так как комплекс V-O-H является однозарядным глубоким акцептором. Комплексы V-O-H<sub>2</sub> и V-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> не проявляют электрической активности [10]. 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  $D_{0.075}$  -центра.

В кристаллах  $\text{Si}\langle\text{O}\rangle$ , облученных электронами при комнатной температуре, наряду с А-центрами образуются также комплексы  $\text{C}_i\text{O}_i$ . Эти центры имеют донорный уровень у  $E_v + 0.35$  эВ и по электрическим измерениям в n-Si не проявляются. Однако, при начальных дозах облучения Cz-Si этот центр вводится с такой же эффективностью, как и А-центр [11]. Поскольку максимально достижимая концентрация дефекта  $D_{0.075}$  близка к концентрации основных кислородосодержащих РД, т.е. комплексов V-O и  $\text{C}_i\text{-O}_i$ , то можно заключить, что в состав  $D_{0.075}$  входят водород и комплекс  $\text{C}_i\text{-O}_i$ .

При исследовании свойств дефекта D1 [12], на основании теоретических расчетов электронных характеристик комплексов, образованных добавлением как одного, так и двух атомов водорода ( $\text{C}_i\text{O}_i\text{H}$  и  $\text{C}_i\text{O}_i\text{H}_2$ ), установлено, что комплекс  $\text{C}_i\text{O}_i\text{H}$  является бистабильным с мелким донорным и глубоким акцепторным уровнями, а комплекс  $\text{C}_i\text{O}_i\text{H}_2$  - электрически неактив-

ным. Сравнение расчетных и экспериментальных данных позволяет сделать заключение, что свойства дефектов  $\text{C}_i\text{O}_i\text{H}$  (D1) и  $D_{0.075}$  очень похожи.

Образование дефекта D1, наблюдаемого после отжига при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  облученного  $\text{Si}\langle\text{O}, \text{H}\rangle$ , гидрированного химическим травлением при комнатной температуре и идентифицированного, как  $\text{C}_i\text{O}_i\text{H}$  [13], также может быть подтверждением предлагаемого нами состава дефекта  $D_{0.075}$ .

### Заклучение

В данной работе установлена зависимость эффективности образования водородосодержащего метастабильного центра  $D_{0.075}$  от концентрации радиационных дефектов. Изучена кинетика накопления и отжига комплекса и показано, что процесс формирования дефекта  $D_{0.075}$  носит сложный характер. Значения энергий 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  $\text{C}_i\text{-O}_i$ .

### Библиографические ссылки/ References

1. Korschunov F.P., Markevich V.P., Medvedeva I.F., Murin L.I. Electrically active hydrogen-related defects in irradiated n-Si. *Doklady ak. Nauk Belarus* 1994; 38: 35-39.
2. Markevich V.P., Suezawa M., et al. Radiation-induced shallow donors in Czochralski-grown silicon crystals saturated with hydrogen. *J. Appl. Phys.* 1994; 76: 7347-7350.
3. Hatakeyama H., Suezawa M. Hydrogen-oxygen-vacancy complexes in Czochralski-grown silicon crystal. *J. Appl. Phys.* 1997; 82: 4945-4951.
4. Markevich V.P., Mchedlidze T., Murin L.I. A hydrogen related center with negative-U properties in silicon. *Semiconductors* 1996; 30: 1186-1191.
5. Markevich V.P., Medvedeva I.F., Murin L.I. Effect of hydrogen on oxygen-related defect reactions in silicon at elevated temperatures. In *Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon*, edited by R. Jones (Kluwer, Dordrecht 1996), NATO ASI Series, 3. High Technology, 17: 103-122.
6. Markevich V.P., Mchedlidze T., Murin L.I., Suezawa M. EPR study hydrogen-related radiation-induced shallow donors in silicon. *Phys. Status Solidi B* 1998; 210: 545-549.
7. Hatakeyama H., Suezawa M., Markevich V.P.,

- Sumino K. Oxygen-related defects in silicon. *Mater. Sci. Forum.* 1995; 196-201: 939-945.
8. Tokuda Y., Seki T. Interaction of hydrogen with the vacancy-oxygen pair produced in n-type silicon by electron irradiation. *Semicond. Sci. Technol.* 2000; 15(2): 126-129.
9. Johannesen P., Nielsen B., Byberg J.R. Identification of the oxygen-vacancy defect containing a single hydrogen atom in crys. Silicon. *Phys. Rev. B* 2000; 61: 4659-4666.
10. Markevich V.P., Murin L.I. et. al. Local vibrational mode bands of V-O-H complexes in silicon. *Physica B* 1999; 273-274: 300-304.
11. Murin L.I. On the electrical of the Ci-Oi complex in silicon. *Phys. Status Solidi A.* 1987; 101(2). K107-K110.
12. Coutinho J., Jones R. et. al. Interstitial carbon-oxygen center and hydrogen related shallow thermal donors in Si. *Phys. Rev. B* 2002; 65: 014109 - 1-11.
13. Yarykin N, Weber J. Formation of the D1-center in irradiated silicon by room-temperature hydrogenation. *Physica B* 2003; 340-342: 701-704.