

Н. Т. БЕНДИК, Л. С. МИЛЕВСКИЙ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВАКАНСИЙ С ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ ЖЕЛЕЗА В КРЕМНИИ

(Представлено академиком Н. В. Агеевым 11 V 1970)

В работе (1) методом электронного парамагнитного резонанса (э.п.р.) показано, что междоузельные атомы Mn и Cr могут переходить в узлы решетки кремния в результате взаимодействия с вакансиями. Необходимое пересыщение вакансиями достигается двумя путями: во-первых, облучением образца быстрыми электронами, при котором вводятся радиационные дефекты, в том числе и вакансии; во-вторых, при диффузионном насыщении образцов медью. При охлаждении образца, насыщенного медью, медь выпадает во вторую фазу, что приводит к образованию большого количества вакансий, которые могут захватываться междоузельными атомами исследуемой примеси.

Ранее (2) нами было установлено, что атомы железа, находящиеся в узлах решетки кремния, проявляют акцепторные свойства и создают, по-видимому, уровень $E_c - 0,55$ эв, определенный в (3). Междоузельные атомы железа создают донорный уровень $E_c + 0,40$ эв (3, 4).

В отличие от марганца и хрома, спектр э.п.р. атомов железа, находящихся в узлах, неизвестен. Однако, в силу акцепторных свойств вносимого ими уровня, железо в узлах обнаруживается в материале n -типа. Таким образом было установлено (2), что при резкой закалке от высоких температур $\sim 3 \cdot 10^{13}$ см⁻³ атомов железа находятся в узлах решетки. Ниже будет показано, что в результате совместного легирования кремния медью и железом практически все железо переходит в узлы. Кроме того, приводится оценка коэффициента диффузии вакансий в кремнии при комнатной температуре.

Для исследований использовались монокристаллы кремния n - и p -типа с концентрацией носителей тока $\sim 10^{14}$ см⁻³ (40—70 ом·см). Насыщение образцов с размерами $2 \times 3 \times 10$ мм³ железом проводилось при температуре 1200° С в течение 30—40 мин. для достижения равновесной растворимости $\sim 10^{18}$ атомов на 1 см³ (2). Закалка осуществлялась непосредственным сбрасыванием образцов в гликоль либо охлаждением вместе с диффузионной трубой, вынутой из печи. Скорость закалки была соответственно ~ 1000 и ~ 10 град/сек. Исследования проводились при помощи э.п.р. спектрометра ER-9 фирмы «Карл Цейс» при температуре жидкого азота.

Диффузионный отжиг образцов p -типа с железом приводит к появлению спектра междоузельных атомов Fe⁰ — при обоих способах закалки. Концентрация Fe⁰ составляла $\sim 10^{16}$ см⁻³. Однако при совместном насыщении образцов железом и медью спектр Fe⁰ обнаруживается только на образцах, закаленных в гликоле. При охлаждении с трубой образец остается низкоомным и тип проводимости сохраняется (p -тип):

Противоположные явления наблюдаются при насыщении образцов n -типа железом и медью. Если после диффузионного отжига с железом и медью образец n -типа закаливается в гликоле, то тип проводимости сохраняется, а сопротивление приблизительно равняется исходному. При охлаждении с трубой образцы n -типа оказываются хорошо скомпенсированными, однако спектра Fe⁰ не обнаруживается. Увеличивая скорость закалки, например путем сбрасывания образца в более холодную часть диффузионной трубы, можно вызвать появление спектра э.п.р. междоузельных атомов Fe⁰.

Таким образом, только при достаточно медленном охлаждении образцов, содержащих медь и железо, наблюдается переход междуузельного железа в узлы с образованием акцепторного уровня $E_c - 0,55$ эв. В этом случае образцы, содержащие донорные уровни, оказываются скомпенсированными, образцы p -типа практически не изменяют своего исходного сопротивления. Механизм, при помощи которого медь создает вакансии, предложен Дэшем (¹). Этот механизм предполагает невысокую скорость охлаждения, при которой образуются плотные и достаточно крупные осадки меди, создающие упругие напряжения. Снятие этих напряжений требует большого количества вакансий, что приводит к активизации их источников.

В кристаллах, легированных только железом, переход междуузельного железа в узлы происходит и при комнатной температуре (²). Образцы n -типа, содержащие $\sim 10^{14}$ см⁻³ мелких доноров, после диффузионного насыщения железом остаются низкоомными. Между тем в течение нескольких недель в результате появления в них акцепторного уровня железа $E_c - 0,55$ эв эти образцы оказываются хорошо скомпенсированными. Оставшиеся в междуузельных атомы железа дают линию поглощения Fe⁰. В наших опытах концентрация железа в узлах, постепенно возрастающая, достигает концентрации мелких доноров и составляет $\sim 10^{14}$ см⁻³.

Равновесная при комнатной температуре концентрация вакансий, очевидно, низка. В результате захвата междуузельными атомами вакансий концентрация последних еще больше уменьшается. Вследствие высокого коэффициента диффузии вакансий (⁶) нарушенное равновесие быстро восстанавливается за счет вакансий, которые могут поставляться в объем поверхностью или внутренними источниками. Этот процесс протекает до тех пор, пока не наступит равновесное состояние между железом, находящимся в узлах, и междуузельным железом. В нашем случае это равновесие соответствует $\sim 10^{14}$ атомов железа в узлах и $\sim 10^{18}$ атомов Fe в междуузельях. Если предположить, что поставщиком вакансий, необходимых для перехода атомов железа из междуузельных в узлы, является поверхность образца, можно оценить коэффициент диффузии вакансий D при комнатной температуре. Задача о диффузии вакансий с поверхности внутрь образца эквивалентна задаче о диффузии атомов кремния из объема на поверхность.

Решение уравнения диффузии для тела конечных размеров со связывающими границами для случая равномерного начального распределения диффундирующих атомов приведено в (⁷). Количество диффундирующих атомов в заданный момент времени, отнесенное к единице площади поперечного сечения образца, определяется выражением:

$$Q = \frac{8}{\pi^2} N_0 l \exp\left(-\frac{\pi^2}{l^2} Dt\right),$$

где N_0 — начальная концентрация диффундирующих атомов (в нашем случае равновесная концентрация атомов железа в узлах), l — толщина образца, равная 2 мм, t — время диффузии, равное 10 ÷ 20 суток.

Расчет показывает, что коэффициент диффузии вакансий в кремнии при комнатной температуре составляет величину порядка 10^{-7} см²/сек.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академия наук СССР
Москва

Поступило
5 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Woodbury, G. W. Ludwig, Phys. Rev. Lett., 5, 96 (1960); В сборн. Электронный спиновый резонанс в полупроводниках, ИЛ, 1962, стр. 334. ² Н. Т. Бендик, В. С. Гарнык, Л. С. Милевский, ФТТ, 12, 1693 (1970). ³ С. В. Collins, R. O. Carlson, Phys. Rev., 108, 1409 (1957). ⁴ Н. Н. Woodbury, G. W. Ludwig, Phys. Rev., 117, 102 (1960); В сборн. Электронный спиновый резонанс в полупроводниках, ИЛ, 1962, стр. 305. ⁵ J. Struthers, J. Appl. Phys., 27, 12, 1560 (1956). ⁶ G. D. Watkins, J. Phys. Soc. Japan, 18, Suppl. 2, 22 (1963). ⁷ Б. И. Болтакс, Диффузия в полупроводниках, 1964, стр. 138.