

Właściwości elektryczne monokryształów krzemu wzbogaconych w azot

Paweł Kamiński¹, Michał Kwestarz², Barbara Surma¹

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01 - 919 Warszawa
e-mail: Pawel.Kaminski@itme.edu.pl,

² Topsil Semiconductor Materials SA,
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Streszczenie: W artykule omówiono właściwości elektryczne monokryształów krzemu domieszkowanych azotem. Opisano sposób wbudowywania się atomów azotu do sieci krystalicznej Si. Przedstawiono mechanizm wpływu atomów azotu na anihilację mikrodefektów typu *voids* związanych z agregatami luk. Dla wzbogaconego w azot monokryształu krzemu o wysokiej rezystywności otrzymanego metodą pionowego topienia strefowego (FZ – *Floating Zone*) pokazano radialny rozkład rezystywności oraz radialny rozkład koncentracji azotu. Stwierdzono możliwość wpływu kompleksów złożonych z atomów azotu i atomów tlenu (N - O) na właściwości elektryczne otrzymywanych metodą FZ monokryształów Si wzbogaconych w azot.

Słowa kluczowe: wysokorezystywne monokryształy krzemu, FZ, domieszkowanie azotem

Electrical properties of nitrogen-enriched silicon single crystals

Abstract: This paper presents the electrical properties of silicon single crystals doped with nitrogen. The incorporation of nitrogen atoms into the Si lattice is described. The mechanism showing the effect of the nitrogen atoms on the annihilation of *void* type microdefects associated with vacancy aggregates is given. For a high resistivity, nitrogen-enriched silicon single crystal, obtained by the Floating Zone (FZ) method, the radial distributions of both resistivity and nitrogen concentration are shown. The possible effect of nitrogen-oxygen (N - O) complexes on the electrical properties of nitrogen-enriched FZ Si single crystals is discussed.

Key words: high-resistivity silicon single crystals, FZ, nitrogen doping

1. Wprowadzenie

Intensywne badania właściwości krzemu domieszkowanego azotem rozpoczęto w latach osiemdziesiątych ubiegłego stulecia [1 - 4]. Biorąc pod uwagę strukturę elektronową, można przypuszczać, że izolowane atomy azotu, zlokalizowane w węzłach sieci krystalicznej, są płytkimi centrami donorowymi wpływającymi głównie na właściwości elektryczne monokryształów krzemu. W wyniku dotychczasowych badań stwierdzono jednak, że ogromna większość atomów azotu wprowadzanych do monokryształów krzemu tworzy dwuatomowe molekuly, które są neutralne elektrycznie, natomiast silnie oddziałują na rodzime defekty punktowe, wpływając na strukturę defektową materiału [5 - 8]. Izolowane atomy azotu stanowią jedynie ~1% wszystkich atomów azotu wprowadzonych do kryształu krzemu [2, 9]. Należy dodać, że znacząca większość izolowanych atomów azotu tworzy wiązania z atomami krzemu w położeniach nieco przesuniętych względem osi węzła sieci krystalicznej (*off-center positions*) [1 - 2]. W świetle wyników badań przeprowadzonych metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR – *Electron Paramagnetic Resonance*) atomy azotu w tych położeniach tworzą głębokie centra defektowe [1 - 2, 9].

Domieszkowanie azotem jest ważnym procesem technologicznym stosowanym w inżynierii struktury defektowej monokryształów krzemu [3, 10 - 11]. Celem tego procesu jest kształtowanie struktury defektowej materiału pod kątem wymagań stawianych przez technologię wytwarzania przyrządów. W szczególności w wyniku domieszkowania azotem znacznie zmniejsza się gęstość defektów typu *voids*, a tym samym zwiększa się jakość tlenku bramkowego [10 - 12]. W roku 2006 prowadzone były w ITME próby domieszkowania azotem zarówno kryształów otrzymywanych metodą beztyglową (FZ - *Floating Zone*) jak i metodą Czochralskiego.

W procesach beztyglowych domieszkowanie azotem zachodziło poprzez dozowanie azotu zawartego w mieszaninie Ar+N₂, do strefy stopionego krzemu. Dla zawartości N₂ w mieszaninie wynoszącej 25% i 35% koncentracja azotu w monokryształach Si wynosiła odpowiednio ~ 5 × 10¹⁴ i ~ 8 × 10¹⁴ cm⁻³ [13]. Kryształy te były domieszkowane fosforem i ich rezystywność zawierała się w przedziale od 20 do 70 Ωcm. W procesach Czochralskiego domieszkowanie azotem zachodziło poprzez wyciąganie monokryształów w atmosferze Ar+N₂. Dla zawartości N₂ w mieszaninie wynoszącej 6% koncentracja azotu w monokryształach Si była w zakresie od ~ 5 × 10¹³ do ~ 2 × 10¹⁴ cm⁻³ [14]. Kryształy te były domieszkowane borem i ich rezystywność zawierała się

w zakresie od 5 do 10 Ωcm . Należy dodać, że domieszkowane azotem monokryształy otrzymane metodą Czochralskiego badane były metodą niskotemperaturowej, fourierowskiej spektroskopii absorpcyjnej i wykryto dla nich wiele linii absorpcyjnych związanych z kompleksami N - O [14].

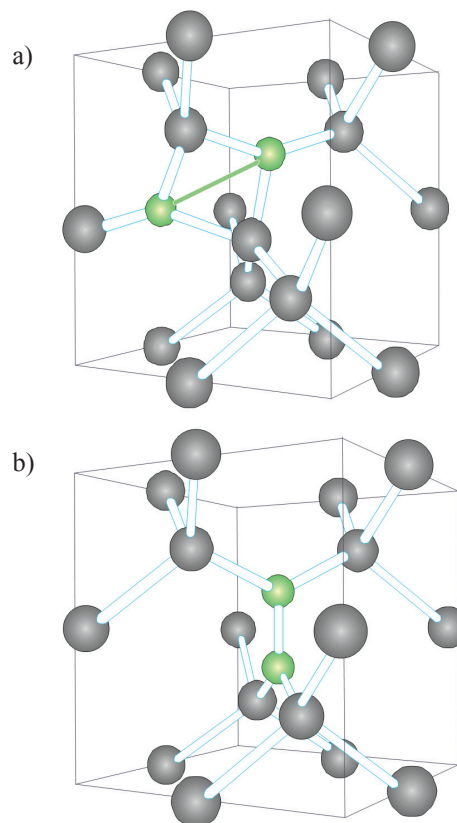
W artykule opisano sposób wbudowywania się atomów azotu do sieci krystalicznej Si. Przedstawiono mechanizm wpływu atomów azotu na anihilację mikrodefektów typu *voids* związanych z agregatami luk. Dla wzbogaconego w azot monokryształu krzemu o wysokiej rezystywności otrzymanego metodą FZ pokazano radialny rozkład rezystywności oraz radialny rozkład koncentracji azotu. Przeprowadzono dyskusję wpływu kompleksów złożonych z atomów azotu i atomów tlenu (N-O) na właściwości elektryczne monokryształów Si wzbogaconych w azot, otrzymywanych metodą FZ.

2. Atomy azotu w sieci krystalicznej Si

W odróżnieniu od atomów tlenu, które głównie wbudowują się pojedynczo w połączenia międzywęzłowe, atomy azotu w monokryształach Si występują głównie w postaci molekuł złożonych z dwóch atomów azotu (N - N) [2 - 3]. Molekuły te zaczynają tworzyć się podczas chłodzenia kryształu w temperaturze $\sim 1250^\circ\text{C}$. Promień atomu azotu w wiązaniach kowalencyjnych wynosi 0,055 nm i jest w przybliżeniu dwukrotnie mniejszy od promienia atomu krzemu w kowalencyjnych wiązaniach tetraedrycznych, który wynosi 0,117 nm [3]. Wskutek małej wielkości atomy azotu charakteryzują się dużą mobilnością w temperaturach powyżej 1000°C , dzięki której występuje duże prawdopodobieństwo ich oddziaływania między sobą i utworzenia molekuły. Warto dodać, że molekuły azotu w monokryształach Si nie są aktywne elektrycznie, a tym samym nie wpływają bezpośrednio na właściwości elektryczne monokryształów. Najczęściej występujące konfiguracje par N - N w sieci krystalicznej Si przedstawiono na Rys. 1.

W konfiguracji pokazanej na Rys. 1(a) dwa sąsiednie atomy azotu tworzące parę, zlokalizowane są w rozszczepionych położeniach międzywęzłowych ($N_i - N_i$), zaś w konfiguracji widocznej na Rys. 1(b) jeden z atomów azotu znajduje się w położeniu międzywęzłowym, natomiast drugi znajduje się w węźle sieci krystalicznej. Należy dodać, że możliwa jest także konfiguracja, w której para atomów azotu utworzona jest przez oba atomy w położeniach węzłowych ($N_s - N_s$), jak również występowanie pojedynczych atomów azotu w położeniach międzywęzłowych (N_i) i w położeniach węzłowych (N_s).

W widmach otrzymywanych metodą fourierowskiej spektroskopii absorpcyjnej (FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), pary międzywęzłowych atomów azotu obserwowane są w temperaturze pokojowej poprzez dwie linie absorpcyjne położone przy 963 cm^{-1} i 767 cm^{-1} [2, 4].



Rys. 1. Schematyczne zilustrowanie ułożenia par N - N (kolor zielony) w sieci krystalicznej Si. (a) Atomy azotu tworzące parę znajdują się w rozszczepionych położeniach międzywęzłowych ($N_i - N_i$). (b) Jeden z atomów azotu tworzących parę znajduje się w rozszczepionym położeniu międzywęzłowym, zaś drugi w węźle sieci krystalicznej ($N_i - N_s$) [5].

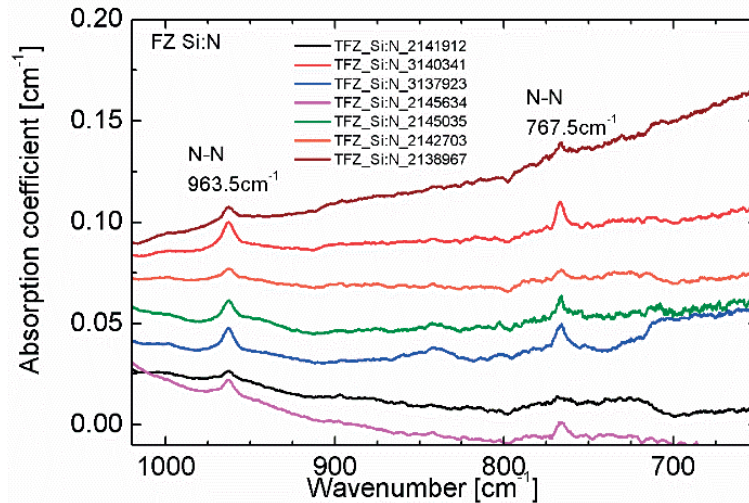
Fig. 1. Schematic arrangement of the N - N pairs (green color) in the Si lattice. (a) Nitrogen atoms forming the pair are located in split interstitials ($N_i - N_i$). (b) One of the nitrogen atoms forming the pair is in the split interstitial and the other in the substitutional position ($N_i - N_s$) [5].

Linie te widoczne są na Rys. 2, który ilustruje wyniki pomiarów absorpcyjnych otrzymane dla próbek monokryształów FZ o wysokiej rezystywności i koncentracji azotu w zakresie $(1-2) \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$.

Itoh i współpracownicy [15] zaproponowali wykorzystanie linii absorpcyjnej przy 963 cm^{-1} do wyznaczania koncentracji azotu w próbkach monokryształów Si otrzymywanych metodą FZ. W oparciu o wyniki badań przeprowadzonych metodą analizy aktywacyjnej z zastosowaniem reakcji jądrowej $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$ przedstawiono empiryczną zależność pomiędzy współczynnikiem absorpcji dla liczby falowej 963 cm^{-1} a koncentracją azotu w próbce. Zależność tę można wyrazić w postaci [15]:

$$[\text{N}] [\text{at}/\text{cm}^{-3}] = (1,83 \pm 0,24) \times 10^{17} \times (\text{współcz. absorpcji} [\text{cm}^{-1}]) \quad (1)$$

Koncentracja par N - N [cm^{-3}] jest dwukrotnie mniejsza od wartości obliczonej z równania (1) i wynosi $9,15 \times 10^{16} \times \text{współczynnik absorpcji} [\text{cm}^{-1}]$. Należy dodać, że do



Rys. 2. Widma absorpcyjne zmierzone metodą spektroskopii FTIR w temperaturze ~ 300 K dla próbek FZ Si:N o wysokiej rezystywności, ilustrujące występowanie dwóch linii absorpcyjnych przy 963 cm^{-1} i 767 cm^{-1} związanych z obecnością par atomów azotu. Próbki są typu n o rezystywności w zakresie od $2 \text{ k}\Omega\text{cm}$ do $7 \text{ k}\Omega\text{cm}$. Koncentracja azotu w próbkach zawiera się w przedziale $(1,0 - 2,5) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Fig. 2. Absorption spectra, measured by FTIR spectroscopy at the temperature of ~ 300 K for high resistivity samples of FZ Si:N, showing two absorption lines at 963 and 767 cm^{-1} related to the presence of the nitrogen atom pairs. The samples are n-type with the resistivity ranging from $2 \text{ k}\Omega\text{cm}$ to $7 \text{ k}\Omega\text{cm}$. The nitrogen concentration in the samples is in the $(1.0 - 2.5) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ range.

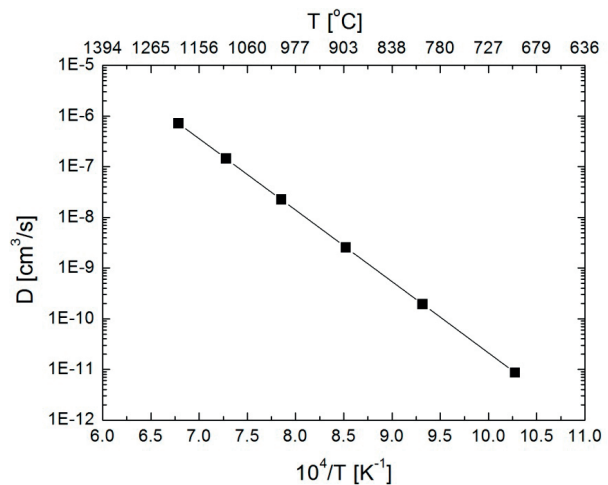
wyznaczenia koncentracji azotu może być również wykorzystana linia absorpcyjna dla liczby falowej 767 cm^{-1} [4]. Przeprowadzenie kalibracji dla tej linii jest jednak znacznie trudniejsze wskutek o wiele silniejszego wpływu absorpcji sieciowej monokryształu krzemu w zakresie mniejszych liczb falowych. Warto podkreślić, że pary N - N charakteryzują się dużą stabilnością termiczną. Zaczynają się one rozpadać w temperaturze $\sim 1100^\circ\text{C}$ i nawet w temperaturach bliskich temperaturze topnienia Si ich koncentracja może być znacząca [2, 6].

W świetle wyników badań przedstawionych przez Itoha i Abe [16] współczynnik dyfuzji molekuł N - N w monokryształach otrzymywanych metodą FZ można opisać wyrażeniem:

$$D [\text{cm}^2/\text{s}] = 2,7 \times 10^3 \left(-E_d/kT \right), \quad (2)$$

w którym E_d oznacza energię aktywacji procesu dyfuzji równą $2,8 \text{ eV}$ zaś k jest stałą Boltzmanna, a T temperaturą w skali bezwzględnej. Opisywaną tym wyrażeniem temperaturową zależność współczynnika dyfuzji par N - N przedstawiono na Rys. 3. Warto zauważyć, że w temperaturze 1100°C współczynnik dyfuzji par N - N wynosi $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ i jest o ponad trzy rzędy wielkości większy od współczynnika dyfuzji tlenu. Duża mobilność par N - N powoduje, że mogą one łatwo tworzyć kompleksy z lukami lub międzywęzłowymi atomami krzemu.

W pracach [1 - 2, 6, 9] badano właściwości izolowanych atomów azotu zlokalizowanych w węzłach sieci krystalicznej Si. Wyniki badań teoretycznych wskazują, że w odróżnieniu od atomów znanych domieszek donorowych w krzemie takich jak P, Sb, As, właściwości atomu azotu w węzle sieci krystalicznej Si nie mogą



Rys. 3. Wykres opisywanej równaniem (2) temperaturowej zależności współczynnika dyfuzji par N - N dla monokryształów krzemu otrzymanych metodą FZ.

Fig. 3. Graph illustrating the temperature dependence of the diffusion coefficient of the N-N pairs for FZ Si single crystals given by equation (2).

być określone na podstawie modelu wodoropodobnego. Należy dodać, że atomy P, Sb, As są płytkimi centrami donorowymi charakteryzującymi się energią jonizacji $\sim 40 \text{ meV}$. W zależności od przyjętych modeli teoretycznych stwierdzono, że atomy azotu w położeniach podstawieniowych mogą wprowadzać do przerwy zabronionej krzemu zarówno głębokie stany donorowe, położone w odległości $\sim 336 \text{ meV}$ od minimum pasma przewodnictwa, jak również płytkie stany donorowe o energii jonizacji $52,5 \text{ meV}$ [1, 17]. Warto dodać, że z atomami azotu w położeniach podstawieniowych identyfikowane są centra defektowe SL5 obserwowane metodą EPR

w próbkach krzemu domieszkowanego azotem w procesie implantacji [1, 9, 17]. Centra te obserwowane są również metodą FTIR poprzez linię absorpcyjną dla liczby falowej 653 cm^{-1} . W świetle wyników badań przedstawionych w pracach [1, 9, 17] można stwierdzić, że atom azotu w węzle sieci krystalicznej nie zajmuje osiowego położenia, lecz wskutek lokalnego zniekształcenia sieci może zajmować cztery równoważne położenia niecentryczne z przesunięciem w kierunku $\langle 111 \rangle$.

W sieci krystalicznej Si atomy azotu mogą występować również w postaci kompleksów z lukami. Powstawanie tych kompleksów oraz ich struktura badane były teoretycznie i wyniki tych badań przedstawiono w pracach [10, 18 - 19]. W pracy [10] stwierdzono, że najbardziej stabilnymi kompleksami powstającymi w wyniku oddziaływania azotu z lukami są kompleksy $N_2 - V_2$ złożone z molekuly azotu i luki podwójnej. Kageshima zaproponował dwa mechanizmy powstawania kompleksów $N_2 - V_2$. Pierwszy polega na reakcji molekuly azotu kolejno z jedną, a następnie z drugą luką $N_2 + V \rightleftharpoons N_2V$ i $N_2V + V \rightleftharpoons N_2V_2$ [7, 10]. Obliczenia teoretyczne wskazują, że mechanizm ten jest jednak mało prawdopodobny gdyż kompleksy N_2V łatwo się rozpadają w temperaturze $\sim 1100^\circ\text{C}$. Dominujący mechanizm powstawania kompleksów N_2V_2 polega na oddziaływaniu pary atomów azotu z luką podwójną $N_2 + V_2 \rightleftharpoons N_2V_2$. Wstępne wyniki badań eksperymentalnych wskazują, że kompleksy N_2V_2 są aktywne elektrycznie i mogą wprowadzać głębokie poziomy energetyczne położone w pobliżu środka przerwy zabronionej Si [3, 6]. W pracy [19] pokazano, że w temperaturze 1000°C koncentracja kompleksów N_2V_2 wynosi 10^{14} cm^{-3} i jest o około 6 rzędów wielkości większa niż koncentracja kompleksów N_2V . Wyniki obliczeń równowagowych wartości koncentracji V , NV i N_2V_2 przedstawiono również w pracy [11]. Obliczenia przeprowadzono przy założeniu koncentracji azotu $[N] = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Pokazano, że w temperaturze 1100°C dominującymi defektami są kompleksy NV , których koncentracja wynosi $\sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, zaś koncentracja luk wynosi $\sim 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, natomiast koncentracja N_2V_2 równa jest $\sim 5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Z porównania wyników obliczeń przedstawionych w pracach [11] i [19] wynika, że zastosowanie różnych modeli prowadzi do dużych różnic pomiędzy otrzymywanymi wartościami koncentracji kompleksów N_2V_2 . W chwili obecnej wyniki obliczeń stanowią szacunkowe określenie koncentracji kompleksów N_2V_2 i ich weryfikacja będzie możliwa po opracowaniu nowych metod pomiarowych. Należy dodać, że kompleksy NV zaobserwowane zostały eksperymentalnie metodą anihilacji pozytonów [20]. W tym celu przygotowano próbki z domieszkowanego borem kryształu Si otrzymanego metodą Czochralskiego, do których wprowadzono cząsteczki azotu metodą implantacji jonów. Implantację przeprowadzono w temperaturze 25°C z zastosowaniem dawki $5 \times 10^{13} \text{ N}_2^+/\text{cm}^2$ przy natężeniu pola elektrycznego 40 keV . Zaobserwowanie kompleksów NV było możliwe po wygrzaniu próbki w temperaturze 750°C . Wyniki przedstawione w pracy [20] mają jedynie znaczenie jakościowe i nie

umożliwiają wyznaczenia koncentracji kompleksów NV .

Oprócz kompleksów NV , w domieszkowanych azotem monokryształach krzemu otrzymanych metodą Czochralskiego (CZ Si:N) oraz we wzbogaconych w tlen monokryształach krzemu otrzymanych metodą beztyglową (FZ Si:N) pary $N - N$ mogą oddziaływać z atomami tlenu, tworząc kompleksy złożone z atomów azotu i tlenu ($N - O$) oraz kompleksy złożone z atomów azotu, luki i atomów tlenu ($N - V - O$) [18, 21-23]. Kompleksy te tworzą się w zakresie temperatur od 400°C do 600°C i ich powstaniu towarzyszy zmniejszenie koncentracji par $N - N$ [18]. W pracy [24] stwierdzono, że w warunkach równowagi termodynamicznej stosunek koncentracji kompleksów $N - O$ do koncentracji par $N - N$ można wyrazić równaniem:

$$[NO]/[NN] \approx \exp\{-[\Delta H(NO) - \Delta H(NN)]/kT\}, \quad (3)$$

w którym $\Delta H(NO)$ oznacza energię wiązania kompleksów $N - O$ wynoszącą $-1,52 \text{ eV}$, zaś $\Delta H(NN)$ jest energią wiązania kompleksów $N - N$ wynoszącą $-1,72 \text{ eV}$. Obliczenia wykonane za pomocą tego równania wskazują, że po obróbce termicznej w zakresie temperatur od 400°C do 600°C koncentracja kompleksów $N - O$ może być o ponad rząd wielkości mniejsza od koncentracji par $N - N$. Należy dodać, że koncentracja kompleksów $N - O$ zależna jest także od koncentracji atomów azotu i koncentracji atomów tlenu [23].

W wyniku wygrzewania w zakresie temperatur $1000 - 1100^\circ\text{C}$ zachodzi silna dysocjacja kompleksów $N - O$ [23]. Należy dodać, że kompleksy $N - O$ są aktywne elektrycznie i identyfikowane z generowanymi w wyniku obróbki termicznej płytkami donorami charakteryzującymi się energią aktywacji $\sim 37 \text{ meV}$ [25]. W wyniku obliczeń przeprowadzonych z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości pokazano, że kompleks złożony z międzywęzłowego atomu azotu i dwóch międzywęzłowych atomów tlenu ($N_i - O_{2i}$) charakteryzuje się płytkim poziomem energetycznym w przerwie zabronionej Si. Zasugerowano również, że różne rodzaje płytkich donorów związanych z obecnością azotu powstają w wyniku łączenia się międzywęzłowych atomów azotu z agregatami par atomów tlenu. W wyniku tego procesu powstają kompleksy o konfiguracji $N_i - (O_{2i})_n$, gdzie $n = 1, 2$ [21].

Różne rodzaje kompleksów $N - O$ obserwowane są metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni (FTIR). Linie absorpcyjne związane z płytkimi donorami obserwowano dla liczb falowych: $240, 242$ i 249 cm^{-1} [18, 22 - 23]. Wyniki przedstawione w pracy [18] wskazują, że kompleksy $N - O$ mogą być obserwowane zarówno w temperaturze pokojowej, poprzez linie absorpcyjne występujące dla liczb falowych: $801, 810, 996, 1018$ i 1026 cm^{-1} , jak i w niskich temperaturach ($T < 15\text{K}$) poprzez linie absorpcyjne położone przy $806, 815, 1000, 1021$ i 1031 cm^{-1} . Większość tych linii związana jest prawdopodobnie z kompleksami złożonymi z par $N - N$ i agregatów par międzywęzłowych atomów tlenu ($(O_{2i})_n$), które nie są aktywne elektrycznie.

3. Wpływ domieszkowania azotem na powstawanie mikrodefektów oraz właściwości elektryczne monokryształów Si

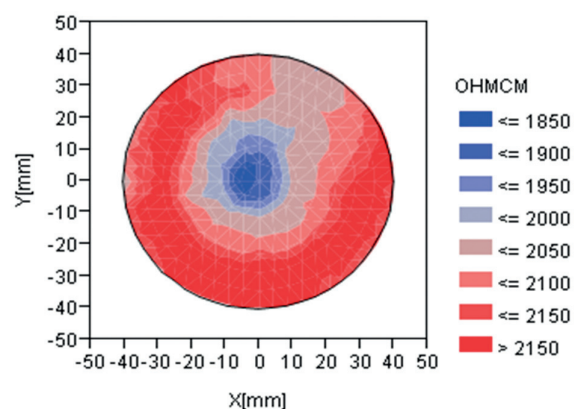
W monokryształach o wysokiej czystości otrzymywanych metodą beztyglową, w których koncentracja tlenu jest zazwyczaj $< 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ obecność atomów azotu przeciwdziała powstawaniu mikrodefektów typu *voids*. Przy koncentracji atomów azotu $\sim 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ możliwe jest całkowite wyeliminowanie tych defektów z kryształu. Defekty typu *voids* są agregatami luk, których koncentracja w kryształach zależy od stosunku szybkości wzrostu do osiowego gradientu temperatury. Powyżej pewnej krytycznej wartości tego stosunku koncentracja luk może osiągać wartość $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Należy dodać, że obecność agregatów luk w płytkach krzemowych znacznie zmniejsza integralność tlenku bramkowego GOI (*Gate Oxide Integrity*), a tym samym powoduje pogorszenie charakterystyk przyrządów [10, 12]. Mechanizm przeciwdziałania powstawaniu defektów typu *voids*, związany z obecnością atomów azotu nie został dotychczas w pełni wyjaśniony. W pracy [25] stwierdzono, że głównym czynnikiem przeciwdziałającym procesowi zarodkowania defektów typu *voids* jest wychwytywanie luk poprzez pojedyncze, międzywęzłowe atomy azotu. W wyniku tego wychwytywania powstają kompleksy złożone z luki i atomu azotu (V - N). Z kolei w pracy [26] pokazano, że wychwytywanie luk zachodzi głównie przez pary atomów azotu (N_2) i w wyniku tego procesu tworzą się kompleksy N_2V . Ponadto możliwa jest również rekombinacja luk (V) i międzywęzłowych atomów krzemu (I) za pośrednictwem reakcji $\text{N}_2\text{V} + \text{I} \rightleftharpoons \text{N}_2$. Warto dodać, że w monokryształach otrzymywanych metodą FZ resztkowymi defektami rodzimymi są również luki podwójne V_2 i możliwe jest powstawanie kompleksów N_2V_2 [6, 10, 18]. Jednocześnie, pomimo niskiej koncentracji tlenu nie można wykluczyć powstawania kompleksów NO, których koncentracja może być $< 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [22, 25].

Wyniki badań wpływu domieszkowania azotem na rezystywność monokryształów krzemu otrzymywanych metodą FZ, mierzoną w temperaturze 300 K, przedstawiono w pracach [3, 6]. Pokazano, że wartości rezystywności materiału, a także rozkład rezystywności wzdłuż średnicy kryształu, silnie zależne są zarówno od szybkości wzrostu, jak i odległości od zarodki. Należy dodać, że do badań wykorzystano monokryształ typu *p*, o średnicy 100 mm i długości 1000 mm, którego rezystywność przed domieszkowaniem azotem wynosiła 150 Ωcm (koncentracja atomów boru $\sim 9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$). W niedomieszkowanej azotem części przylegającej do zarodki obserwowano jednorodny rozkład rezystywności wzdłuż średnicy kryształu. Dla szybkości wzrostu 2,5 mm/min i koncentracji azotu $\sim 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ rezystywność w obszarze środkowym kryształu wynosiła $\sim 180 \Omega\text{cm}$, zaś w obszarze brzegowym $\sim 220 \Omega\text{cm}$. W wyniku zwiększenia szybkości wzrostu do 3,5 mm/min, przy tej samej koncentracji azotu, rezystywność w obszarze środkowym wzrosła do $\sim 210 \Omega\text{cm}$,

natomiast w obszarze brzegowym była mniejsza niż 200 Ωcm . Znaczący wzrost rezystywności w środkowym obszarze kryształu zaobserwowano wskutek zwiększenia koncentracji azotu do $2,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. W obszarze tym uzyskano rezystywność wynoszącą $\sim 2000 \Omega\text{cm}$, natomiast w obszarze brzegowym rezystywność była znacznie mniejsza i wynosiła $\sim 300 \Omega\text{cm}$. W wyniku zwiększenia koncentracji azotu do $\sim 3,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ rezystywność w środkowym obszarze kryształu osiągała $\sim 2,5 \times 10^3 \Omega\text{cm}$, zaś w obszarze brzegowym wynosiła $\sim 400 \Omega\text{cm}$.

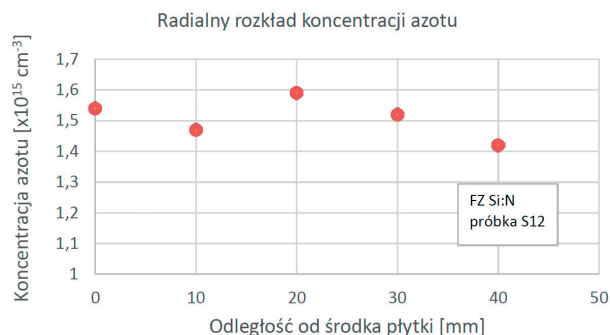
Przedstawione powyżej wyniki wskazują, że rezystywność w środkowym obszarze monokryształu typu *p* o koncentracji atomów boru równej $9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ bardzo silnie wzrasta ze wzrostem koncentracji azotu od $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ do $2,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Wzrost rezystywności w środkowym obszarze kryształu spowodowany jest prawdopodobnie powstawaniem płytkich centrów donorowych, które kompensują płytkie centra akceptorowe związane z borem. Można przyjąć, że płytkimi centrami donorowymi są aktywne elektrycznie kompleksy NO, których koncentracja zależy zarówno od koncentracji atomów azotu, jak i koncentracji atomów tlenu. W monokryształach otrzymanych metodą FZ koncentracja tlenu zazwyczaj zawiera się w przedziale $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i przy koncentracji atomów azotu w zakresie $(2,5 - 3,5) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ koncentracja kompleksów NO może być zbliżona do koncentracji atomów boru wynoszącej $\sim 9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Na Rys. 4 przedstawiono obraz radialnego rozkładu rezystywności dla monokryształu typu *n* o wysokiej czystości otrzymanego metodą FZ i domieszkowanego azotem w procesie monokryształizacji. Dużą jednorodność rozkładu rezystywności uzyskano poprzez domieszkowanie fosforem w procesie transmutacji neutronowej (*Neutron Transmutation Doping* - NTD). Należy dodać, że po procesie NTD monokryształ poddany był odpowiedniej obróbce termicznej mającej na celu usunięcie defektów



Rys. 4. Mapa kolorowa radialnego rozkładu rezystywności dla monokryształu krzemu typu *n*, domieszkowanego azotem w procesie monokryształizacji metodą FZ i domieszkowanego fosforem w procesie transmutacji neutronowej (próbka S12).

Fig. 4. Color map of the radial resistivity distribution for a silicon *n* type single crystal doped with nitrogen during the crystal growth and phosphorus in a neutron transmutation process (sample S12).



Rys. 5. Radialny rozkład koncentracji azotu w monokryształe krzemu otrzymanym metodą FZ, domieszkowanym azotem w procesie monokrysztalizacji i fosforem w procesie NTD. Wartości koncentracji azotu wyznaczono za pomocą równania (1) poprzez pomiar współczynnika absorpcji w temperaturze pokojowej dla par N - N.

Fig. 5. Radial distribution of nitrogen concentration in a FZ silicon single crystal, doped with nitrogen during the crystal growth and phosphorus in a NTD process. The nitrogen concentration values were determined from equation (1) using absorption coefficients measured for N - N pairs at room temperature.

radiacyjnych oraz zmniejszenie koncentracji kompleksów NO. Pomiary rezystywności przeprowadzono za pomocą sondy czteroostrzowej zainstalowanej w przyrządzie pomiarowym Prometrix OmniMap RS75 firmy Tencor.

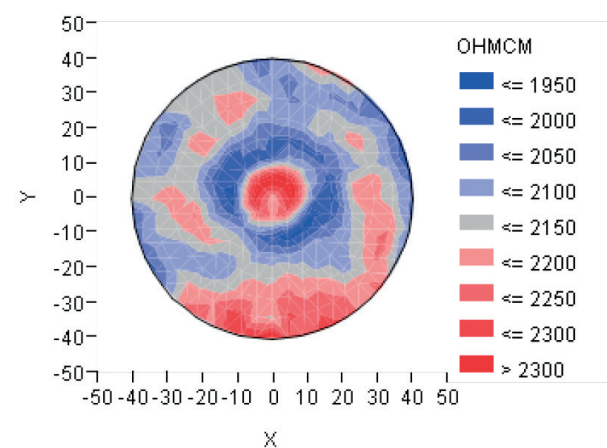
Obraz przedstawiony na Rys. 4 wskazuje, że domieszkowany azotem badany monokryształ krzemu charakteryzuje się wysoką rezystywnością, zaś zmiany rezystywności wzdłuż średnicy zawierają się w zakresie od 1850 – 2150 Ωcm . Warto zauważyć, że w przeciwieństwie do materiału typu *p*, badanego w pracy [6], w środkowym obszarze płytki typu *n* (Rys. 4) obserwowane jest minimum rezystywności. Fakt ten potwierdza wpływ innych, oprócz atomów fosforu, płytkich centrów donorowych na rezystywność materiału. Centrami tymi są prawdopodobnie kompleksy NO, których koncentracja w materiale typu *n* zwiększa sumaryczną koncentrację płytkich donorów i tym samym obniża rezystywność materiału. Z drugiej strony nie można wykluczyć, że dodatkowe płytkie donory w FZ Si:N związane są z izolowanymi atomami azotu zlokalizowanymi w węzłach sieci krystalicznej [1 - 2, 9]. Koncentracja tych donorów, która stanowi niewielki ułamek koncentracji atomów azotu w materiale, może być jednak znacząca w monokryształach FZ Si:N o wysokiej rezystywności, charakteryzujących się koncentracją fosforu poniżej $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Przy sumarycznej koncentracji atomów azotu rzędu 10^{15} cm^{-3} , koncentracja izolowanych atomów azotu w położeniach węzłowych wynosząca 10^{12} cm^{-3} i stanowiąca 0,1% koncentracji sumarycznej jest prawdopodobna. Na Rys. 5 przedstawiono radialny rozkład koncentracji azotu wyznaczony w tym samym obszarze monokryształu FZ Si:N, w którym określono rozkład rezystywności pokazany na Rys. 4.

Należy zauważyć, że widocznej na Rys. 4 obniżonej rezystywności w środkowej części monokryształu odpowiada zauważalne zmniejszenie koncentracji azotu

mierzonej metodą FTIR poprzez pomiar koncentracji par N - N (Rys. 5). Fakt, że koncentracja tych par jest zauważalnie niższa potwierdza możliwość powstania w środkowej części monokryształu zwiększonej koncentracji kompleksów N - O. Maksymalna koncentracja par N - N występuje w odległości od środka kryształu równej w przybliżeniu połowie promienia ($R/2$). Następnie, wraz ze zwiększeniem odległości od środka kryształu koncentracja tych par monotonicznie maleje. Warto zauważyć, że w odległości od środka kryształu równej $\sim R/2$ rezystywność jest o $\sim 300 \Omega\text{cm}$ wyższa niż w obszarze środkowym.

Na Rys. 6 przedstawiono dla porównania obraz radialnego rozkładu rezystywności dla niedomieszkowanego azotem monokryształu typu *n* o wysokiej czystości, otrzymanego metodą FZ. Monokryształ ten domieszkowany był fosforem również w procesie NTD oraz poddany odpowiedniej obróbce termicznej.

Wartości rezystywności tego monokryształu są o $\sim 150 \Omega\text{cm}$ wyższe od wartości określonych dla monokryształu wzbogaconego w azot, pokazanych na Rys. 4. Radialny rozkład rezystywności zilustrowany na Rys. 6 różni się jednak istotnie od rozkładu rezystywności przedstawionego na Rys. 4. Dla kryształu niedomieszkowanego azotem maksymalne wartości rezystywności występują w środkowej części kryształu, natomiast w obszarze położonym w odległości od środka kryształu równej w przybliżeniu połowie promienia rezystywność jest najmniejsza. Biorąc pod uwagę fakt, że rozkład koncentracji fosforu w kryształach domieszkowanych metodą NTD jest równomierny, zaś koncentracja atomów boru w monokryształach FZ Si o wysokiej czystości jest mniejsza niż 10^{11} cm^{-3} , można przyjąć, że zwiększona rezystywność w obszarze środkowym kryształu niedomieszkowanego azotem spowodowana jest zwiększeniem



Rys. 6. Mapa kolorowa radialnego rozkładu rezystywności dla monokryształu krzemu typu *n* o wysokiej rezystywności niedomieszkowanego azotem (próbka LS). Domieszkowanie fosforem przeprowadzono w procesie transmutacji neutronowej. Odległość od środka kryształu na osiach X i Y podana jest w mm.

Fig. 6. Color map of the radial resistivity distribution for a high-resistivity *n*-type silicon single crystal which was not doped with nitrogen (sample LS). Doping with phosphorus was carried out by neutron transmutation. The distance from the crystal center on X and Y axes is given in mm.

szą koncentracją agregatów luk, a w szczególności luk podwójnych [6, 11]. Defekty te są bowiem centrami akceptorowymi, wprowadzającymi głębokie poziomy energetyczne do przerwy zabronionej Si, które kompensują płytkie centra donorowe związane z atomami fosforu.

4. Podsumowanie

W artykule omówiono dostępne w literaturze wyniki badań centrów defektowych w monokryształach krzemu domieszkowanych azotem. Pokazano, że atomy azotu w tych monokryształach występują głównie w postaci dwuatomowych molekuł neutralnych elektrycznie. Podczas obróbki termicznej monokryształów krzemu wzbogaconych w azot molekuly te uczestniczą w reakcjach zarówno z rodzimymi defektami punktowymi, jak i z resztkowymi atomami tlenu. W wyniku tych reakcji może zachodzić anihilacja defektów rodzimych, a także powstawanie aktywnych elektrycznie kompleksów złożonych z atomów azotu i luk oraz z atomów azotu i atomów tlenu.

W artykule zademonstrowano możliwość otrzymania metodą FZ wysokorezystywnych monokryształów krzemu wzbogaconych w azot, o koncentracji atomów azotu $\sim 1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Uzyskano unikatowe w skali światowej monokryształy krzemu wzbogacone w azot o rezystywności $\sim 2000 \Omega\text{cm}$ i charakteryzujące się bardzo dużą jednorodnością radialnego rozkładu rezystywności. Monokryształy te domieszkowane są azotem w procesie monokryształizacji metodą FZ oraz domieszkowane fosforem poprzez transmutację neutronową. Porównano radialne rozkłady rezystywności dla monokryształu wzbogaconego w azot (FZ Si:N) i monokryształu niedomieszkowanego azotem (FZ Si). Stwierdzono, że dla monokryształu FZ Si:N najniższe wartości rezystywności obserwowane są w obszarze środkowym. W przypadku monokryształu FZ Si obszar środkowy charakteryzuje się najwyższą rezystywnością.

Podziękowanie

Praca była finansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju ze środków Programu Badań Stosowanych przeznaczonych na realizację projektu NitroSil pt. *Wysokorezystywny krzem wzbogacony w azot jako nowy materiał do wytwarzania detektorów cząstek o wysokiej energii*, Nr umowy: PBS2/A9/26/2014. Autorzy dziękują dr. Christianowi Hindrichsenowi i Leifowi Jensenowi z Topsil Semiconductor Materials A/S, Frederikssund, Dania, za wytworzenie metodą FZ wysokorezystywnych monokryształów krzemu wzbogaconych w azot oraz cenne dyskusje.

Literatura

- [1] Murakami K., Kuribayashi H., Masuda K.: Motional effects between on-center and off-center substitutional nitrogen in silicon, *Phys. Rev. B*, 1988, 38, 1589 - 1592
- [2] Stein H. J.: Nitrogen in crystalline Si, *Mat. Res. Soc. Proc.*, 1986, 59, 523 - 535
- [3] Abe T., Harada H., Ozawa N., Adomi K.: Deep level generation-annihilation in nitrogen doped FZ crystals, *Mat. Res. Soc. Proc.*, 1986, 59, 537 - 544
- [4] Wagner P., Oeder R., Zulehner W.: Nitrogen-oxygen complexes in Czochralski silicon, *Appl. Phys. A*, 1988, 46, 73 - 76
- [5] Goss J. P., Hahn I., Jones R., Briddon P. R., Öberg S.: Vibrational modes and electronic properties of nitrogen defects in silicon, *Phys. Rev. B*, 2003, 67, 045206 (1 - 11)
- [6] Abe T.: Generation and annihilation of point defects by doping impurities during FZ silicon crystal growth, *J. Cryst. Growth*, 2011, 334, 4 - 15
- [7] Kageshima H., Taguchi A., Wada K.: Theoretical study of nitrogen-doping effects on void formation processes in silicon crystal growth, *J. Appl. Phys.*, 2006, 100, 113513-1-6
- [8] Qi M., Tan S., Zhu B., Cai P., Gu. W., Xu X., Shi T., Que D., Li L.: The evidence for interaction of the N - N pair with oxygen in Czochralski silicon, *J. Appl. Phys.*, 1991, 69 (6), 3775 - 3777
- [9] Belli M., Fanciulli M., Batani D.: Electron spin resonance of substitutional nitrogen in silicon, *Phys. Rev. B*, 2014, 89, 115207 (1-8)
- [10] Kageshima H., Taguchi A.: Theoretical investigation of nitrogen doping effect on vacancy aggregation processes in Si, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76, 3718 - 3720
- [11] Voronkov V., Falster R.: Intrinsic point defects and impurities in silicon crystal growth, *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, 149 (3), G167 - G174
- [12] Luoh T., Hsieh J. Yu, Yang L. W., Huang C. T., Chen K. C., Chung H., Ku J., Lu C. Y.: Dual gate oxide integrity improvement by implementing nitrogen implantation technology, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2005, 237, 183 - 187
- [13] Majerowski B. (kierownik pracy): Badanie procesów monokryształizacji krzemu domieszkowanego azotem, Sprawozdanie z wykonania pracy naukowo-badawczej, ITME, Warszawa, 2006
- [14] Moźdzzonek M. (kierownik pracy): Badanie termicznych własności krzemu domieszkowanego azotem, Sprawozdanie z wykonania pracy naukowo-badawczej, ITME, Warszawa, 2006
- [15] Itoh Y., Nozaki T., Masui T., Abe T.: Calibration curve for infrared spectrophotometry of nitrogen in silicon,

- Appl. Phys. Lett.*, 1985, 47, 488 - 489
- [16] Itoh T., Abe T.: Diffusion coefficient of a pair of nitrogen atoms in float-zone silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 1988, 53, 39 - 41
- [17] Brower K. L.: Deep-level nitrogen centers in laser-annealed ion-implanted silicon, *Phys. Rev. B*, 1982, 26, 6040 - 6050
- [18] Karoui F.S., Karoui A.: A density functional theory study of the atomic structure, formation energy, and vibrational properties of nitrogen-vacancy-oxygen defects in silicon, *J. Appl. Phys.*, 2010, 108, 033513-1-13
- [19] Sawada H., Kawakami K.: First-principles calculation of the interaction between nitrogen atoms and vacancies in silicon, *Phys. Rev. B*, 2000, 62, 1851 - 1858
- [20] Adam L. S., Law M. E., Szpala S., Simpson P.J., Lewther D., Dokumaci O, Hegde S.: Experimental identification of nitrogen-vacancy complexes in nitrogen implanted silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79 (5), 623 - 625
- [21] Alt H. Ch., Gomeniuk Y.V., Bittersberger F., Kempf A., Zemke D.: Far-infrared absorption due to electronic transitions of N-O complexes in Czochralski-grown silicon crystals: Influence of nitrogen and oxygen concentration, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87, 151909 (1 - 3)
- [22] Yang D., Fan R., Li L., Que D.: Effect of nitrogen-oxygen complexes on electrical properties of Czochralski silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68 (4), 487 - 489
- [23] Libbert J. L., Mule' Stagno L., Banan M.: Dissociation of nitrogen-oxygen complexes by rapid thermal anneal heat treatment, *J. Appl. Phys.*, 2002, 92 (3), 1238 - 1241
- [24] Gali A., Miro J., Deak P, Ewers C. P., Jones R.: Theoretical studies on nitrogen-oxygen complexes in silicon, *J. Phys.: Condens Matter.*, 1996, 8, 7711 - 7722
- [25] Voronkov V., Porrini M., Collareta P., Pretto M., Scala R., Falster R., Voronkova G., Batunina A., Golovina V., Arapkina L., Guliaeva A., Milvidski M.: Shallow thermal donors in nitrogen-doped silicon, *J. Appl. Phys.*, 2001, 89 (8), 4289 - 4293
- [26] Ammon W., Hölzl L., Virbulis J., Dornberger E., Schmolke R., Gräf D.: The impact of nitrogen on the defect aggregation in silicon, *J. Cryst. Growth*, 2001 226, 19 - 30