

УДК 621.315.592

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР С БЛОКИРОВАННОЙ ПРЫЖКОВОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ ГИДРОГЕНИЗАЦИЕЙ КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ

Болотов В. В., Камаев Г. Н., Феофанов Г. Н., Эмексузян В. М.

Исследовалось влияние гидрогенизации на электрофизические свойства кремния *p*-типа, легированного галлием ($N_{Ga} \sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Обнаружено подавление при гидрогенизации прыжковой проводимости с прыжками между ближайшими соседними атомами галлия, которая наблюдается при температурах 8–30 К. Изучены электрофизические характеристики структур с блокированной прыжковой проводимостью, созданных пассивацией примеси галлия атомарным водородом. Проведены расчет вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур и сопоставление расчетных и экспериментальных ВАХ в диапазоне температур 8–30 К, определены электропроводность элементов структуры (объема, слоя), степень компенсации материала, термическая стабильность структур при изохронном отжиге в диапазоне температур 120–300 °С.

В кремнии, легированном высокой концентрации примесями с мелкими уровнями (доноры, акцепторы, $\sim 10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$) при низких температурах, когда свободные носители в зонах (валентной, проводимости) отсутствуют, наблюдается прыжковая проводимость по примесной зоне [1, 2]. В зависимости от концентрации примесей, температуры и степени компенсации реализуются прыжковая проводимость с прыжками между ближайшими соседями или с переменной длиной прыжка.

В ряде случаев необходимо в структурах на сильно легированных подложках подавить прыжковую проводимость. С этой целью выращивают на поверхности сильно легированного кремния методом газовой эпитаксии или МЛЭ пленки с низкой концентрацией примеси [3], что создает барьер для переноса зарядов по примесной зоне [4–6]. В указанных методах получения блокирующих слоев возникают многие технологические трудности, связанные с автолегированием пленок (газовая эпитаксия), со сложностью оборудования и загрязнениями растущих слоев (метод МЛЭ).

Известно, что взаимодействие атомарного водорода с донорной и акцепторной примесями приводит к пассивации [7–10] — образованию электрически нейтральных комплексов типа $(A-H^+)$ и $(D+H^-)$. В данной работе мы предприняли попытку создать высокоомные блокирующие слои на поверхности сильно легированного галлием кремния $[(2 \div 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}]$ путем пассивации электрически активной примеси атомарным водородом и исследовали электрофизические характеристики получаемых структур.

1. Методика экспериментов

Исследования проводились на *p*-Si(Ga), выращенном методом Чохральского, с удельным сопротивлением $\rho \sim 0.1 \div 5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ($N_{Ga} \sim 2 \cdot 10^{15} \div 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Исходя из требований получения слоев с наименьшей дефектностью и загрязнениями быстро диффундирующими примесями из возможных методов гидрогенизации кремния (обработок в низкоэнергетической плазме [9] и в водных растворах [10]) была выбрана обработка в кипящей воде [10]. В соответствии с известными величинами коэффициентов диффузии для водорода в кремнии [11]

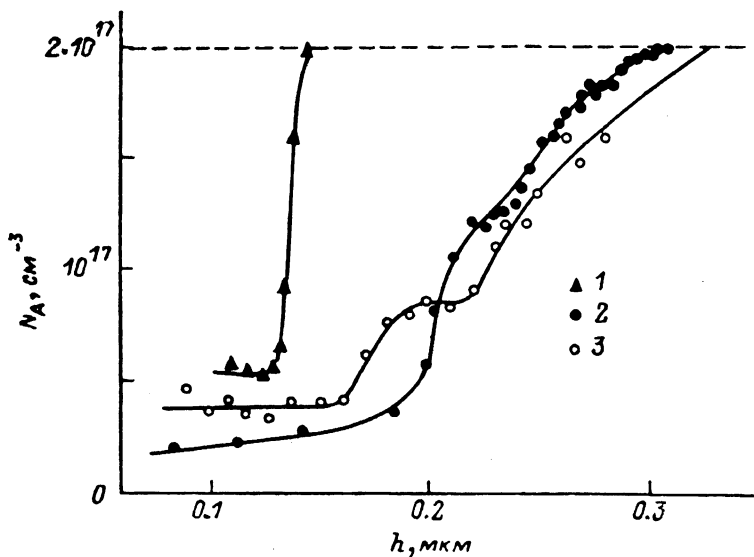


Рис. 1. Профили концентрации ионизованной примеси в p -Si(Ga) с $\rho = 0.1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ — исходной (штриховая линия) и после гидрогенизации при $T = 373 \text{ К}$.

Длительность обработки, ч: 1 — 4, 2 — 25, 3 — 100.

ожидаемые толщины гидрогенизированных слоев ($T \sim 373 \text{ К}$, $t \sim 5\text{--}400 \text{ ч}$) в зависимости от уровня легирования кремния должны были составить $0.2\text{--}10 \text{ мкм}$ с концентрацией атомарного водорода на поверхности $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [10].

На гидрогенизированных структурах были выполнены измерения профилей ионизованной примеси C - V -методом на барьерах Шоттки. Методом релаксационной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) измерены концентрация дефектов с глубокими уровнями, температурная зависимость сопротивления структур до и после гидрогенизации в диапазоне $4\text{--}50 \text{ К}$, вольт-амперные характеристики структур с гидрогенизированными слоями при $T = 4\text{--}30 \text{ К}$. Омические контакты в структурах изготавливались с использованием имплантации ионов бора дозой $\Phi = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $E = 20\text{--}100 \text{ кэВ}$ и последующего отжига при $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ($t = 18 \text{ мин}$). Имплантированные участки металлизировались напылением алюминия. Барьеры Шоттки для емкостных измерений создавались напылением алюминия. C - V -измерения проводились на частоте $f = 140 \text{ кГц}$. Термическая стабильность структур исследовалась при отжигах в атмосфере сухого азота в диапазоне температур $120\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$.

2. Получение слоев с пассивированными акцепторными состояниями атомов Ga

На рис. 1 представлены профили ионизованной примеси в слоях кремния после гидрогенизации с различной длительностью. Видно, что с увеличением длительности обработки ($5\text{--}25 \text{ ч}$) глубина слоя растет в соответствии с корневой зависимостью от времени, однако при $t \sim 100 \text{ ч}$ движение профиля в глубь кристалла замедляется, что может быть вызвано взаимодействием между атомами водорода или истощением источника водорода на поверхности (в частности, за счет формирования слоя SiO_2 на поверхности).]

В соответствии с существующими модельными представлениями [12] уменьшение концентрации ионизованной примеси галлия можно связать с формированием нейтральных комплексов (Ga^-H^+). Чтобы исключить возможность компенсации, мы провели измерения методом DLTS, которые показали, что концентрация глубоких уровней в гидрогенизированных слоях не превышает $\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Другое подтверждение отсутствия компенсирующих центров (с мелкими и глубокими уровнями) после гидрогенизации следует из анализа прово-

димости структур до и после гидрогенизации при температурах 4–20 К, когда свободные дырки в валентной зоне отсутствуют.

На рис. 2 представлена температурная зависимость сопротивления исходного Si(Ga) ($N_{\text{Ga}} \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и структур на том же кристалле после гидрогенизации в течение 100 ч. При этом, согласно рис. 1 (кривая 3), формируется пассивированный слой кремния толщиной $d \approx 0.3 \text{ мкм}$.

По существующим представлениям [1, 2], температурная зависимость сопротивления в областях температур ниже температуры вымораживания уровня галлия в кремнии ($E_{\text{Ga}} = E_v + 0.073 \text{ эВ}$) и определяется энергией активации прыжковой проводимости, обусловленной прыжками между ближайшими соседями. Энергия активации, полученная из наклона кривых рис. 2, составляет $E_a = 9.5 \div 9.7 \text{ мэВ}$. Данная величина хорошо соответствует расчетному значению энергии активации прыжковой проводимости [1], оцененной из формулы

$$E_a = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{1}{R_{AD}} - \frac{1.35}{R_D} \right) \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad n^{1/3} \approx 9.8 \text{ мэВ},$$

где R_{AD} и R_D — расстояния между донором и акцептором и между донорами.

Как видно из рис. 2, гидрогенизация вызывает существенное снижение прыжковой проводимости в структурах, что связано с уменьшением концентрации активного галлия в блокирующем слое до величин $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При этом из рис. 2 следует, что толщины слоя $\sim 0.3 \text{ мкм}$ уже достаточно для эффективного блокирования прыжковой проводимости по примесным состояниям. Сам факт блокирования прыжковой проводимости и совпадение энергий активации в температурной зависимости проводимости до и после гидрогенизации (рис. 2) свидетельствуют о том, что существенной компенсации после обработок в образцах не возникает, основной эффект при гидрогенизации — образование нейтральных комплексов (Ga^-H^+) [2].

С другой стороны, сохранение величины E_a после гидрогенизации свидетельствует о том, что расстояние между компенсирующим донором и акцептором при гидрогенизации не меняется, т. е. положительные ионы водорода взаимодействуют с акцепторными атомами дальнего по отношению к донорно-акцепторной паре окружения [1].

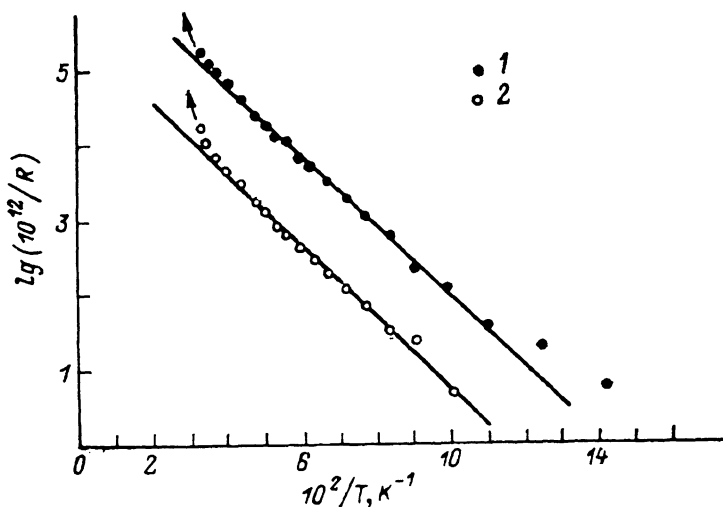


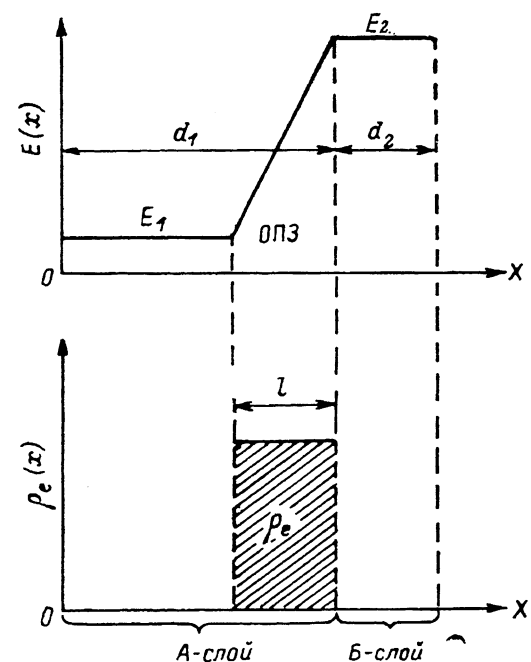
Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления гидрогенизированных структур на p -Si(Ga).

1 — до гидрогенизации; 2 — гидрогенизация в течение 100 ч (см. кривую 3 на рис. 1). Величина смещения 0.5 В. ($[R] = \text{Ом}$).

3. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур с блокированной прыжковой проводимостью

Для практических применений важны ВАХ получаемых структур. При этом необходимо учитывать токи через структуру, связанные с прыжковой проводимостью, поскольку гидрогенизированный слой не является абсолютно блокирующим и концентрация свободного галлия после пассивации составляет $5 \cdot 10^{15} \div 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Далее будет представлена количественная модель протекания тока в таких структурах.

3.1. *Расчет ВАХ структур.* Рассмотрим перераспределение зарядов в структурах — сильно легированная подложка $p\text{-Si}$ [$N_{\text{Ga}} = (2 \div 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$] и высоко-



омный слой после пассивации водородом — при подаче на слой отрицательного и положительного смещений. Далее примем, что кремний частично компенсирован мелкой донорной примесью с концентрацией n_d . В равновесных условиях донорные состояния ионизованы и дают положительный заряд с плотностью $\rho_1 = en_d$, скомпенсированный зарядом акцепторов (атомы галлия). При подаче отрицательного смещения на блокирующий слой электроны посредством прыжков по акцепторным состояниям начнут перемещаться к положительному электроду (учитывается, что свободные дырки в валентной зоне при данных низких температурах отсутствуют). При этом

Рис. 3. Распределение электрического поля $E(x)$ и плотности заряда $\rho_{\text{ОПЗ}}(x)$ в структурах с блокирующим слоем.

из-за разницы в прыжковой проводимости сильно легированного $p\text{-Si}$ и блокирующего слоя на границе этих областей возникает область пространственного заряда (ОПЗ) толщиной l , с объемной плотностью заряда

$$\rho_e^- = en_d \quad (1)$$

(так как $n_e \ll n_d$, вкладом электронов n_e в заряд ОПЗ пренебрегаем) [$3-6$].

При положительном смещении на блокирующем слое, на границе сильно легированный кремний—пассивированный слой также возникает ОПЗ с плотностью отрицательного объемного заряда

$$\rho_e^+ = e(n_{a1} - n_d) \approx en_{a1}, \quad (2)$$

где n_{a1} — плотность акцепторных состояний. Поскольку $n_{a1} \gg n_d$, то $\rho_e^+ \gg \rho_e^-$.

Рассмотрим зависимость тока от приложенного смещения (U) к блокирующему слою. Выберем координату X вдоль структуры, тогда при смещении U распределение электрического поля $E(x)$ и плотности заряда $\rho_e(x)$ будут, как показано на рис. 3, в соответствии с уравнением Пуассона равны

$$\partial E / \partial x = \rho_e / \epsilon_0 \epsilon. \quad (3)$$

В области ОПЗ интегрирование уравнения (3) дает

$$E_2 - E_1 = \rho_e l / \epsilon_0 \epsilon, \quad (4)$$

где l — размер ОПЗ. Для стационарного случая из уравнения непрерывности получаем для плотности тока

$$j = \sigma_1 E_1 = \sigma_2 E_2, \quad (5)$$

где σ_1, σ_2 — проводимости сильно легированного материала и блокирующего слоя соответственно. Отсюда

$$l = \frac{\epsilon_0 \epsilon (\sigma_1 - \sigma_2) j}{\sigma_1 \sigma_2 \rho_s}. \quad (6)$$

Напряжение смещения с учетом (5) будет

$$U = \int_0^{d_1+d_2} E(x) dx = \left[\frac{d_1}{\sigma_1} + \frac{d_2}{\sigma_2} + \frac{\epsilon_0 \epsilon (\sigma_1 - \sigma_2)^2 j}{2\sigma_1^2 \sigma_2^2 \rho_s} \right] j = aj + bj^2, \quad (7)$$

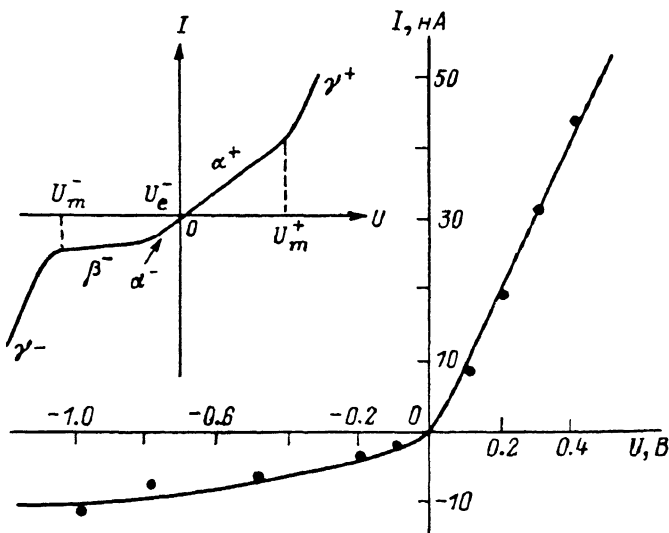


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики структур с блокирующим слоем ($T_{\text{нзм}}=27$ К). Сплошные линии — расчет, точки — эксперимент. На вставке — качественная ВАХ двухслойной структуры.

где d_1, d_2 — толщины сильно легированной области и блокирующего слоя соответственно,

$$a = \frac{d_1}{\sigma_1} + \frac{d_2}{\sigma_2}, \quad b = \frac{\epsilon_0 \epsilon (\sigma_1 - \sigma_2)^2}{2\sigma_1^2 \sigma_2^2 \rho_s}.$$

Из (3) для j получаем

$$j(U) = \frac{\sqrt{a^2 + 4bU} - a}{2b} = j_s \left(\sqrt{1 + \frac{U}{U_s}} - 1 \right), \quad (8)$$

где

$$j_s = \frac{a}{2b} = \frac{(d_1 \sigma_2 + d_2 \sigma_1) \sigma_1 \sigma_2 \rho_s}{\epsilon_0 \epsilon (\sigma_1 - \sigma_2)^2}, \quad U_s = \frac{a^2}{2b} = \frac{(d_1 \sigma_2 + d_2 \sigma_1)^2 \rho_s}{2\epsilon_0 \epsilon (\sigma_1 - \sigma_2)^2}.$$

Для полных токов через структуру при площади контактов S получаем

$$I(U) = I_s \left(\sqrt{1 + \frac{U}{U_s}} - 1 \right), \quad (9)$$

где $I_s = S j_s$. Проанализируем полученные выражения. В случае $U \ll U_s$ из (9) следует

$$I(U) \cong \frac{I_s U}{2U_s} = \frac{U}{R_s}, \quad (10)$$

$$R_s = \frac{2U_s}{I_s} = \frac{d_1 \sigma_2 + d_2 \sigma_1}{S \sigma_1 \sigma_2}. \quad (11)$$

Таким образом, для малых смещений U независимости от прикладываемого смещения наблюдается линейная зависимость $I(U)$. В случае $U \gg U_e$ (большие смещения)

$$I(U) \approx I_e \sqrt{\frac{U}{U_e}} = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_1 - \sigma_2} \sqrt{\frac{2\rho_e U}{\varepsilon_0 \varepsilon}}. \quad (12)$$

Следовательно, будет наблюдаться корневая зависимость $I(U)$. Характерные напряжения перехода линейной зависимости в корневую для положительных и отрицательных напряжений сильно различаются:

$$\frac{U_e^+}{U_e^-} = \frac{\rho_e^+}{\rho_e^-} = \frac{n_{a_1} - n_{d_1}}{n_{d_1}} = \frac{1}{K_1} - 1 \gg 1, \quad (13)$$

где $K_1 = n_{d_1}/n_{a_1} \ll 1$ — степень компенсации для сильно легированной области. Реально U_e^+ настолько велико, что до достижения пробивных полей в блокирующей

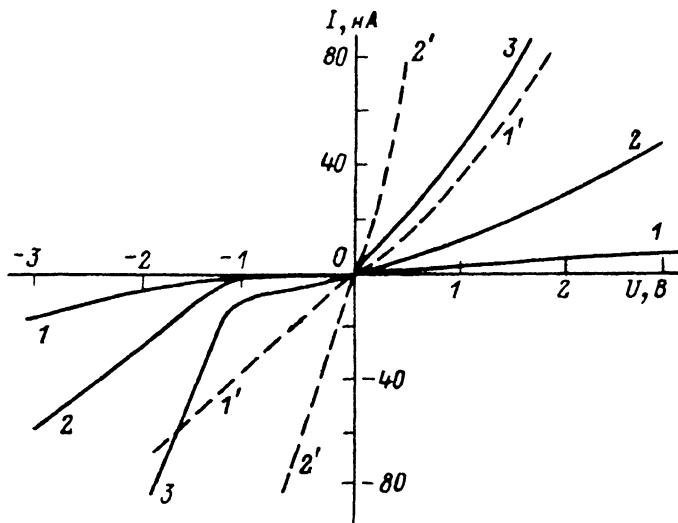


Рис. 5. Экспериментальные вольт-амперные характеристики структур с блокирующим слоем, полученным гидрогенизацией в течение $t=25$ ч (1–3), и исходные (до гидрогенизации) (1', 2').

$T_{\text{зам}}$, К: 1, 1' — 15; 2, 2' — 19,5; 3 — 24,5.

слое корневой зависимости (12) при прикладывании положительных смещений не наблюдается. При достижении напряженности поля в блокирующем слое $E_2 \approx 10^3 \div 10^4$ В/см начинается быстрое нелинейное возрастание тока в зависимости от напряженности поля E_2 из-за эффектов лавинного умножения носителей и дополнительной активации прыжковой проводимости электрическим полем.

На вставке к рис. 4 приведена качественная вольт-амперная характеристика анализируемой структуры, на которой можно выделить три участка: α — линейный (для малых смещений), β — корневой (для средних смещений), γ — лавинный (для больших смещений).

3.2. Экспериментальные вольт-амперные характеристики (ВАХ) и их расчет. В данном разделе приведено сравнение экспериментальных и расчетных ВАХ для структур со следующими параметрами: $n_{a_1} \approx 1.7 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$, $d_1 = 500$ мкм; $n_{d_2} \approx 10^{16}$ см $^{-3}$, $d_2 = 0.5$ мкм. Площадь структуры $S = 2 \cdot 10^{-3}$ см 2 . Результаты сравнения представлены на рис. 4, где наилучшее совпадение кривых достигается при $U_e = 3 \cdot 10^{-3}$ В, $I_e = 0.61$ нА. Если $\sigma_2 \ll \sigma_1$ и $d_2/\sigma_2 \gg d_1/\sigma_1$, то

$$U_e \approx \frac{ed_2^2 n_{d_1}}{2\varepsilon_0 \varepsilon}, \quad I_e \approx \frac{eSd_2 n_{d_1} \sigma_2}{\sigma_0 \varepsilon}. \quad (14)$$

Отсюда находим

$$\sigma_2 = 2.5 \cdot 10^{-9} \text{ Ом} \cdot \text{см}, \quad n_{d_1} = 1.6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}.$$

Тогда для степени компенсации

$$K_1 = n_{d_1}/n_{a_1} = 10^{-4}.$$

Длина ОПЗ будет составлять, согласно (6), при $U = -1$ В и $I = 10^{-8}$ А $l = 8.3$ мкм. При $U < U_m^-$ (на ветви γ^- ; см. вставку на рис. 4) можно определить

$$\sigma_1 = \frac{d_1}{S} \left(\frac{dI}{dU} \right)_{\gamma^-}. \quad (15)$$

При $0 < U < U_m^+$ (участок α^+ ; см. вставку на рис. 4) находим

$$R_e = \left(\frac{U}{I} \right)_{\alpha^+} = \frac{d_1 \sigma_2 + d_2 \sigma_1}{S \sigma_1 \sigma_2},$$

$$\sigma_2 = \frac{d_2}{S} \left[\left(\frac{U}{I} \right)_{\alpha^+} - \left(\frac{dU}{dI} \right)_{\gamma^-} \right]^{-1}. \quad (16)$$

Из (15) и (16) для ВАХ, представленных на рис. 5, были определены величины σ_1 и σ_2 для разных температур измерения (см. таблицу).

4. Стабильность гидрогенизированных структур к термическим воздействиям

Гидрогенизированные структуры и слои были подвергнуты изохронному ($t = 20$ мин) отжигу в атмосфере сухого азота. После каждого отжига определялись профили концентрации ионизованной примеси при комнатной температуре

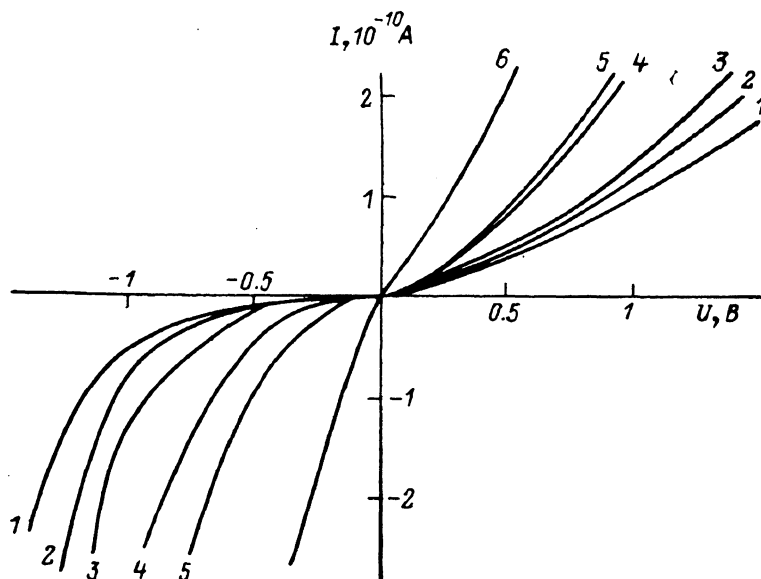


Рис. 6. Измерение вольт-амперных характеристик гидрогенизированных структур при изохронном отжиге (20 мин).

1 — после гидрогенизации; $T_{отж}$, °С: 2 — 120, 3 — 140, 4 — 160, 5 — 180, 6 — 220. $t = 100$ ч.

и вольт-амперные характеристики структур при $T = 20$ К (рис. 6). Видно, что уже после отжига $T = 160$ °С наблюдается увеличение токов через структуры,

T , К	σ_1 , Ом $^{-1}$ · см $^{-1}$	σ_2 , Ом $^{-1}$ · см $^{-1}$
15	$2.3 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^{-10}$
19.5	$7.7 \cdot 10^{-7}$	$7.1 \cdot 10^{-10}$
24.6	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$2.3 \cdot 10^{-9}$

а после прогревов при $T > 220$ °С наблюдается увеличение токов до значений, присущих негидрогенизированным структурам. Эти результаты согласуются с результатами по определению профилей концентрации ионизованной примеси в слоях, созданных пассивацией галлия, которые уже при прогревах ~ 160 °С растягиваются в глубь кристалла, а при прогревах ~ 220 °С и выше концентрация ионизованных акцепторов достигает исходных (до гидрогенизации) величин.

Выводы. Таким образом, в работе показано, что гидрогенизация сильно легированного кремния ($N_{Ga} \sim 5 \cdot 10^{17}$ см⁻³) приводит к подавлению прыжковой проводимости по примесной зоне. Изучены электрофизические характеристики структур с блокированной прыжковой проводимостью, созданных в результате пассивации примеси галлия атомарным водородом. Проведен расчет вольт-амперных характеристик структур. Из сопоставления расчетных и экспериментальных ВАХ определены электропроводность элементов структуры (объема, слоя), степень компенсации материала, термическая стабильность структуры.

Список литературы

- [1] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982. 368 с.
- [2] Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. М., 1985. 304 с.
- [3] Petroff M. D., Stapelbrock M. G. // US Patent. N 4568960. 1980.
- [4] Brown E. R., Tannenwald P. E. // Far-Infr. Sci. Techn. 1986. SPIE. V. 666. P. 38—50.
- [5] Szmulowicz F., Madarsz F. L. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. N 6. P. 2533—2540.
- [6] Watson D. M., Huffman J. E. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 19. P. 1602—1604.
- [7] Pearton S. J., Corbett J. W., Shi T. S. // Appl. Phys. 1987. V. A43. P. 153—195.
- [8] Capizzi M., Mittiga A. // Physica. 1987. V. 146B. N 1. P. 19—29.
- [9] Hansen W. L., Rearton S. J., Haller E. E. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. N 6. P. 606—608.
- [10] Tavendale A. J., Williams A. A., Pearton S. J. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 48. N 9. P. 590—592.
- [11] Mogro-Campero A., Love R. P., Schubert R. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. N 8. P. 2006—2009.
- [12] Pearton S. J., Stavola M., Corbett J. W. // Rad. Eff. Def. Sol. 1989. V. 111-112. N 1-2. P. 323—344.

Институт физики полупроводников СО АН СССР
Новосибирск

Получена 9.04.1990
Принята к печати 18.04.1990