

ФТП, том 24, вып. 11, 1990

ОБРАЗОВАНИЕ ГЛУБОКИХ УРОВНЕЙ В p -Si ПРИ ГАЗОВОМ ТРАВЛЕНИИ В ХЛОРСОДЕРЖАЩЕЙ АТМОСФЕРЕ

Омельяновская Н. М., Итальянцев А. Г., Краснобаев Л. Я.,
Астахова Е. Ф.

При термообработке монокристаллического кремния в газовой атмосфере с галогенсодержащими добавками могут сильно изменяться как свойства полупроводника, так и скорость протекания различных физических процессов в объеме кристалла. Например, присутствие галогенсодержащих добавок при термическом окислении кремния замедляет или полностью предотвращает образование окислительных дефектов упаковки [1]. Высокотемпературное газовое травление пластин кремния, содержащих ростовые дефекты внедренного типа, в атмосфере водорода с хлористым водородом способствует аннигиляции этих дефектов [2]. Такие структурные изменения происходят на расстояниях нескольких сот микрометров от поверхности кристалла, что существенно превышает возможную диффузионную длину пробега атомов галогена. Это свидетельствует в пользу того, что за наблюдаемые эффекты ответственны не прямые взаимодействия атомов галогена со структурными нарушениями, а изменения концентрации сильноподвижных точечных дефектов: собственных междоузельных атомов (J) или вакансий (V), вызванные процессом высокотемпературного химического травления.

В качестве другого примера термохимического воздействия на полупроводник, приводящего к инжекции собственных точечных дефектов в объем кристалла через его поверхность, можно привести термическое окисление кремния. В этом случае в кристалл вводятся неравновесные J , что приводит к росту дефектов внедренного типа, исходно имеющихся в кремнии, и существенному изменению спектра дефектов после окончания окисления [3].

В отличие от окислительного процесса газовое травление кристалла приводит не к увеличению размеров дефектов внедренного типа, а к их распаду [2]. Это указывает на пересыщение кристалла в процессе травления дефектами вакансионного типа. Что касается изменения фона дефектов в кристалле после проведения процесса высокотемпературного травления, то в настоящее время оно не исследовано.

Целью данной работы является исследование изменения спектра глубоких уровней в кремнии под действием высокотемпературного газового травления, с тем чтобы оценить характер и степень модификации системы дефектов кристалла после газового травления и на основании этого получить дополнительную информацию о природе точечных дефектов, вводимых во время травления.

Остаточные изменения в системе комплексов точечных дефектов кристалла по окончании травления могут быть относительно невелики, несмотря на возможные существенные отклонения системы собственных точечных дефектов от термодинамического равновесия непосредственно в процессе термохимического внешнего воздействия на кристалл. Это связано с тем, что по окончании травления на стадии охлаждения неравновесные собственные точечные дефекты быстро релаксируют. В процессе релаксации J и V могут аннигилировать при взаимодействии между собой непосредственно или через какой-либо центр [4],

стекать на внешнюю поверхность кристалла [5]. Кроме того, точечные дефекты по мере понижения температуры кристалла в процессе его охлаждения образуют метастабильные комплексы, устойчивые для текущей температуры охлаждения и являющиеся предметом исследования. Концентрация и природа таких комплексов определяются степенью пересыщения кристалла точечными дефектами той или иной природы (J или V) в процессе травления, системой стоков и температурным режимом охлаждения кристалла. Таким образом, изучая следы предшествующего неравновесного состояния кристалла, можно получить информацию о состоянии неравновесия.

В качестве методики исследования в данной работе выбран метод емкостной спектроскопии глубоких уровней в полупроводниках [6]. Такой выбор основан прежде всего на высокой чувствительности этого метода к наличию в образце электрически активных комплексов, дающих глубокие уровни в запрещенной зоне полупроводника.

Газовое травление образцов p -Si, выращенных по методу Чохральского, с кристаллографическими ориентациями (100) и (111) проводилось на установке эпитаксиального наращивания при температуре 1150 °C в течение 4 мин в атмосфере водорода с добавкой хлористого водорода в режиме полирующего травления. В качестве контрольного опыта проводился отжиг образцов на той же установке в аналогичном температурном режиме в атмосфере водорода. Перед измерением на образцах контрольной и экспериментальной партий, а также на исходных пластинах кремния, не подвергавшихся никаким термообработкам, формировались барьеры Шоттки методом вакуумного напыления Al.

В исходных образцах Si (111) наблюдались два уровня: $E_1 = E_v + 0.36$ эВ с сечением захвата на него носителей заряда $\sigma = (5 \div 8) \cdot 10^{-16}$ см² и $E_2 = E_v + 0.19$ эВ с $\sigma = 3 \cdot 10^{-16}$ см². Энергетические положения уровней, обнаруженных в экспериментальных и контрольных кристаллах, а также вычисленные значения сечений захвата на эти уровни представлены в таблице.

Энергетическое положение (в эВ)
и сечение захвата носителей заряда (в см²)
на глубокие уровни в запрещенной зоне исследуемых образцов

Материал	Обозначения уровней	Термообработка в водороде	Высокотемпературное травление
p -Si (111) КДБ-40	E_1	—	$E_v + 0.36; (5 \div 8) \cdot 10^{-16}$
	E_2	—	$E_v + 0.19; 3 \cdot 10^{-16}$
	E_3	—	$E_v + 0.45; 10^{-13} \div 10^{-14}$
	E_4	$E_v + 0.31; 6 \cdot 10^{-16}$	—
	E_5	$E_v + 0.27; 1 \cdot 10^{-16}$	—
	E_6	$E_v + 0.23; 8 \cdot 10^{-14}$	—
p -Si (100) КДБ-20	E_2	—	$E_v + 0.19; 3 \cdot 10^{-16}$
	E_5	$E_v + 0.27; 1 \cdot 10^{-16}$	$E_v + 0.27; 1 \cdot 10^{-16}$
	E_6	—	$E_v + 0.23; 8 \cdot 10^{-14}$
	E_1	$E_v + 0.36; (5 \div 8) \cdot 10^{-16}$	—
	E_4	$E_v + 0.31; 6 \cdot 10^{-16}$	—

После газового травления p -Si (111) уровни E_1 и E_2 сохранились и к ним добавился уровень E_3 . Термообработка контрольных образцов в водороде привела к исчезновению уровней E_1 , E_2 и появлению трех новых E_4 , E_5 и E_6 . В случае образцов с ориентацией (100) после газового травления наблюдались уровни E_5 , E_6 , E_2 . В контрольных же образцах после термообработки в водороде спектр дефектов характеризуется уровнями E_1 , E_4 , E_5 . На основании литературных данных о глубине залегания уровней и сечений захвата носителей заряда наблюдаемые уровни можно идентифицировать следующим образом: $E_1 - V_2 - C - O$ [7, 8], $E_2 - V_2^+$ [9], $E_3 - V - B$ [9], $E_4 - V - O - B$ [9, 10], или $V - O - C$ [9], $E_5 - V - Al$ [11], $E_6 - Al_j - Al_s$ [9].

Исходя из представленной интерпретации обнаруженных глубоких уровней, можно сделать следующие выводы.

В приповерхностных слоях пластин исходного кремния присутствуют комплексы точечных дефектов вакансионной природы. Поскольку сегодня надежно установлено, что в исходно выращенных по методу Чохральского кристаллах кремния доминируют дефекты внедренного типа, вероятнее всего, происхождение обнаруженных вакансионных комплексов в партии исходных образцов связано с процессом механической и химико-механической полировки поверхности пластин. Термообработка в атмосфере водорода приводит к исчезновению или значительному уменьшению комплексов, включающих в себя дивакансию, и к одновременному образованию комплексов типа V —атом примеси (Al, В, О, С). При этом общее количество V , содержащихся в комплексах, уменьшается в 20—40 раз.¹ По всей вероятности, это обусловлено как термоотжигом вакансионных дефектов в приповерхностной области исходных образцов, так и пассивацией электрической активности дефектов диффузионно проникающими атомами водорода в кристалл кремния [12].

Иная картина в трансформации спектра дефектов наблюдается под воздействием термохимической обработки в процессе газового травления кристалла. В этом случае преобладают многовакансионные комплексы, и общая концентрация V , содержащихся в них, примерно в 4—6 раз больше, чем в контрольных образцах, отожженных в водороде. Если учесть, что и в этом случае эволюция дефектов происходила на фоне аналогичного термического отжига и возможной пассивации атомами водорода исходных дефектов, то увеличение числа V в пересчете на точечные дефекты, по нашему мнению, свидетельствует в пользу ранее сделанного вывода о генерации неравновесных V в процессе травления кристалла. При этом неравновесное состояние системы точечных дефектов, достигаемое непосредственно в процессе высокотемпературного полирующего газового травления в атмосфере $H_2 + HCl$, не исчезает бесследно по окончании травления и охлаждения кристалла даже с относительно невысокими скоростями охлаждения (несколько десятков градусов в секунду в высокотемпературной области кривой охлаждения). Это указывает на то, что канал релаксации неравновесных V , связанный с образованием комплексов точечных дефектов, в том числе с участием примесных атомов, в объеме кристалла играет заметную роль.

В итоге можно заключить, что высокотемпературное газовое травление по отношению к системе собственных точечных дефектов кристалла создает ситуацию, обратную термическому окислению кремния, приводящую не к росту, а к распаду дефектов внедренного типа, исходно содержащихся в объеме кристалла, и к обогащению приповерхностных слоев вакансионно-содержащими комплексами точечных дефектов.

Механизм генерации неравновесных V в процессе химического газового травления кремния может быть связан как с принудительным удалением собственных атомов с поверхности кристалла Si, так и с диффузионным проникновением атомов галогена в приповерхностные слои кремния в процессе термохимической обработки. В настоящее время этот вопрос исследуется.

Авторы благодарят В. Н. Мордковича за интерес к работе и полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] Shiraki H. // Japan. J. Appl. Phys. 1976. V. 15. N 1. P. 1—10.
- [2] Смульский А. С., Итальянцев А. Г., Авдеев И. И., Мордкович В. Н. // Электрон. техн. Сер. 2. Полупроводн. приборы. 1983. № 3 (162). С. 62—69.
- [3] Hu S. M. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. N 4. P. 1567—1573.
- [4] Винский В. А., Холодарь Г. А. Радиационная физика полупроводников. Киев, 1979. 331 с.
- [5] Асеев А. Л., Астахов В. М. // ФТТ. 1982. Т. 24. В. 7. С. 2037—2042.
- [6] Lang D. V. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. N 7. P. 3023—3033.
- [7] Entrös A., Krühler W., Koch F. // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. N 11. P. 5051—5054.
- [8] Auret F. D., Mooney P. M. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. N 4. P. 984—987.
- [9] Вавилов В. С., Кекелидзе Н. П., Смирнов Л. С. Действие излучения на полупроводники. М., 1988. 192 с.

¹ Так, для контрольных образцов Si (111) это количество V составило $\sim 2.5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

Институт проблем технологии
микроэлектроники и особочистых материалов
АН СССР
Черноголовка

Получено 13.11.1989
Принято к печати 6.07.1990

ФТП, том 24, вып. 11, 1990

СТИМУЛИРОВАННАЯ ПОЛЕМ ДИФФУЗИЯ В НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ В СЛУЧАЕ ПЕРЕМЕННОГО ПОЛЯ

Архилов В. И., Никитенко В. Р.

Стимулированная электрическим полем диффузия носителей заряда была обнаружена в ряде экспериментов, в частности в опытах по электромиграции ионов в стеклообразном As_2Se_3 [1] и при изучении временной зависимости переходных токов времяпролетным методом в некристаллических полупроводниках [2, 3]. В этих экспериментах стимулированная полем диффузия (СПД) проявлялась в аномально большой (по сравнению с обычной диффузией) дисперсии пакета носителей, дрейфующего в приложенном к образцу поле. Подобный эффект не обнаружен в совершенных кристаллах. Это позволяет предположить, что СПД связана с захватом носителей на локализованные состояния (ЛС). СПД была исследована теоретически для случая постоянного поля в работе [4]. В [5] теоретически показано, что взаимодействие носителей с ЛС при наличии переменного поля, зависящего от времени по гармоническому закону, также приводит к эффекту СПД, при этом, однако, без значительного дрейфового сдвига пакета. В настоящей работе рассмотрен случай произвольной зависимости напряженности поля от времени как в квазиравновесном [4], так и в дисперсионном [6, 7] режимах переноса, для осциллирующего поля впервые установлена зависимость коэффициента СПД от частоты.

Рассмотрим в одномерном случае некристаллический полупроводник с достаточно высокой плотностью ЛС. В момент $t=0$ в тонком поверхностном слое ($x=0$) генерируются свободные носители с поверхностной плотностью σ_0 . К полупроводнику приложено электрическое поле $E(t)$, направленное перпендикулярно слою носителей. В рамках модели многократного захвата [4, 6] перенос носителей (без учета обычной диффузии) описывается системой уравнений

$$\partial p(x, t)/\partial t + \mu_c E(t) \partial p_c(x, t)/\partial x = 0, \quad (1)$$

$$\partial \rho(x, t, \mathcal{E})/\partial t = [g(\mathcal{E})/\tau_0 N_t] p_c(x, t) - \nu_0 \exp(-\mathcal{E}/kT) \rho(x, t, \mathcal{E}), \quad (2)$$

$$p(x, t) = p_c(x, t) + \int_0^{\infty} d\mathcal{E} \rho(x, t, \mathcal{E}), \quad (3)$$

где p — полная плотность носителей, p_c — плотность подвижных носителей, $g(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$ — плотность ЛС с энергиями от \mathcal{E} до $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$, $\rho d\mathcal{E}$ — плотность носителей, захваченных на эти ЛС, N_t — полная плотность ЛС, μ_c и τ_0 — соответственно подвижность и время жизни носителей в проводящих состояниях, ν_0 — частота попыток освобождения с ЛС, T — температура. Начальные и граничные условия задачи имеют следующий вид:

$$p(x, 0) = p_c(x, 0) = \sigma_0 \delta(x), \quad p(|x| \rightarrow \infty, t) = 0, \quad \partial p(|x| \rightarrow \infty, t)/\partial x = 0. \quad (4)$$