

# Кинетика отжига борсодержащих центров в кремнии, облученном электронами

© О.В. Феклисова<sup>†</sup>, Н.А. Ярыкин, J. Weber\*

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Россия  
\* Technische Universität Dresden,  
01062 Dresden, Germany

(Получена 17 июля 2012 г. Принята к печати 20 июля 2012 г.)

Кинетика отжига пар  $V_iO_i$ , созданных облучением быстрыми электронами, изучается в пластинах кремния, выращенных методом Чохральского, с разным уровнем легирования бором. Обнаружено, что скорость отжига при фиксированной температуре монотонно увеличивается с ростом концентрации бора. Результаты описываются простой моделью, которая принимает во внимание взаимодействие межузельного бора с атомами кислорода и узельного бора. На основе этой модели вычислена температурная зависимость скорости диссоциации комплекса  $V_iO_i$ .

## 1. Введение

Длительное время радиационные дефекты в кремнии являются предметом многочисленных исследований. Помимо академического интереса, такие исследования обусловлены широким применением радиационных технологий в производстве электронных компонентов, а также практической значимостью радиационной стойкости радиоэлектронных устройств и солнечных элементов. В частности, показано [1,2], что определяющую роль в радиационной деградации солнечных элементов, изготовленных на основе легированного бором кремния, играет радиационный дефект с уровнем  $E_1 = E_c - (0.18-0.27)$  эВ, где  $E_c$  — энергия дна зоны проводимости.

Донорный центр с уровнем  $E_1$ , который является одним из доминирующих радиационных дефектов в кремнии, легированном бором, был обнаружен в работе [3]. На основе зависимости скорости введения при облучении от концентраций бора и кислорода, этот центр был идентифицирован как комплекс  $V_iO_i$  [3,4]. Такая идентификация подтверждается *in-situ* DLTS-измерениями, которые показывают, что этот уровень возникает в процессе отжига межузельного бора при температуре около 240 К [5]. Расчеты из первых принципов также указывают на возможность существования пары  $V_iO_i$  с энергией связи 0.6–0.7 эВ [6,7]. Хотя отсутствие экспериментальной информации о микроскопической структуре комплекса оставляет возможность для спекуляций о природе уровня  $E_1$  [8], модель комплекса  $V_iO_i$  хорошо описывает все имеющиеся экспериментальные данные.

Однако процесс отжига пары  $V_iO_i$ , который происходит при температурах 140–240°С, и протекающие при этом реакции исследованы недостаточно. Впервые кинетика отжига  $V_iO_i$  была изучена в работе [3] в диапазоне температур 130–150°С. Из зависимости Аррениуса были определены энергия активации отжига (1.2 эВ) и частотный фактор ( $1.5 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ). Исходя из последней величины был сделан вывод, что отжиг дефекта происходит путем диссоциации. Однако анализ данных, приве-

денных на рис. 6 работы [3], дает для частотного фактора значение в 10 раз меньшее, что ставит такой вывод под сомнение. Кинетика отжига центра  $V_iO_i$  изучалась также в работе [2] в диапазоне температур 170–240°С. Хотя была получена примерно такая же энергия активации отжига, скорость отжига, экстраполированная на 150°С, была на порядок ниже, чем в работе [3].

Таким образом, очевидно, что процесс отжига  $V_iO_i$  определяется не только диссоциацией, но включает также другие реакции дефектов. В данной работе изучена скорость отжига центра  $V_iO_i$  в кристаллах с разным уровнем легирования.

## 2. Методика

В работе использовался набор из 4 кристаллов кремния *p*-типа, выращенных методом Чохральского с различным уровнем легирования бором (см. таблицу). Концентрация кислорода во всех кристаллах была в диапазоне  $(7-10) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Предварительно на исходных пластинах были изготовлены  $n^+p$ -переходы путем диффузии фосфора из фосфоросиликатного стекла при температуре 880°С. После этого образцы облучались электронами с энергией 5 МэВ при номинально комнатной температуре. При использованной скорости набора дозы (около  $10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ) перегрев образцов не превышал 80°С. Дозы облучения (указаны в таблице) выбирались таким

Уровень легирования, доза облучения и скорость отжига центров  $V_iO_i$  при температуре 170°С для всех использованных кристаллов

Кристалл	Концентрация бора, $10^{15} \text{ см}^{-3}$	Доза, $10^{15} \text{ см}^{-2}$	Скорость отжига, $10^{-4} \text{ с}^{-1}$
S1	1.3	1	0.45
S2	3.5	1	1.0
S3	5.7	7	1.7
S4	12	7	3.1

<sup>†</sup> E-mail: feklisov@iptm.ru

образом, чтобы избежать значительной компенсации структур, обеспечивая возможность количественных измерений емкостными методами.

Измерения проводились на диодах, полученных путем формирования мезаструктур на облученных пластинах. Для создания омических контактов на обеих сторонах структур использовалась паста InGa.

Спектры глубоких уровней измерялись методами нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) и спектроскопии неосновных носителей (MCTS). В последнем случае глубокие уровни заполнялись импульсами прямого тока ( $\sim 1 \text{ A/cm}^2$ ) длительностью 1 мс. Такие условия были достаточны для насыщения сигнала от  $\text{V}_i\text{O}_i$  пар. Релаксация емкости диодов, измеренной на частоте тестового сигнала 1 МГц, обрабатывалась с использованием фазочувствительного усилителя в качестве коррелятора. Период повторения заполняющих импульсов в DLTS/MCTS измерениях составлял обычно 50 мс. Концентрация центров с глубокими уровнями рассчитывалась из амплитуды пиков DLTS/MCTS с учетом концентрации электрически активного бора, полученной из вольт-фарадных ( $C-V$ ) характеристик.

Кинетика отжига центров  $\text{V}_i\text{O}_i$  определялась в сериях изотермических отжигов в диапазоне температур 140–190°C (для каждой температуры использовался отдельный образец). Верхний предел температур выбирался из условия, чтобы время каждого отжига значительно превосходило отрезок времени, необходимый для нагрева/охлаждения образцов.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены типичные спектры глубоких уровней, измеряемые в кремниевых  $n^+p$ -переходах после облучения электронами с энергией 5 МэВ.

Видно, что в спектре DLTS (штрихи) доминируют два пика, связанные с донорными уровнями дивакансии  $\text{V}_2$  и комплекса  $\text{C}_i\text{O}_i$ . В спектре MCTS (сплошная кривая) дополнительно появляется только сигнал  $\text{V}_i\text{O}_i$ . Идентификация этого пика не вызывает сомнений вследствие уникально малого сечения захвата дырок, которое характерно для  $\text{V}_i\text{O}_i$  центров даже после захвата электрона [3]. Остальные радиационные дефекты с уровнями в верхней половине запрещенной зоны (A-центры и дивакансии) не проявляются в условиях наших MCTS измерений. По-видимому, это связано с тем, что во время заполняющего инжектирующего импульса в измеряемом слое наряду с электронами имеется также достаточно много дырок.

Пример кинетики отжига комплекса  $\text{V}_i\text{O}_i$  при фиксированной температуре приведен на рис. 2. Видно, что зависимость концентрации  $\text{V}_i\text{O}_i$  от времени отжига хорошо описывается простой экспоненциальной зависимостью, наклон которой в полулогарифмических координатах определяет скорость отжига при данной температуре. Аналогичные измерения были проведены для всех кристаллов при нескольких температурах.

Скорости отжига комплексов  $\text{V}_i\text{O}_i$  для всех исследуемых кристаллов приведены на рис. 3 в координатах Аррениуса. Видно, что набор точек, измеренных при различных температурах для одного и того же кристалла, достаточно хорошо аппроксимируется прямой линией. В то же время прямые Аррениуса очевидно различны для разных кристаллов. Этот вывод подтверждается также приведенными на рис. 3 литературными данными. Энергии активации отжига центров  $\text{V}_i\text{O}_i$  для всех измеренных в данной работе кристаллов лежат в узком диапазоне 1.36–1.41 эВ. Эти величины, однако, заметно выше, чем приведенные в более ранних работах [2,3]. Причины такого различия пока непонятны.

Как видно из рис. 3 и таблицы, для всех измеренных нами кристаллов скорость отжига центров  $\text{V}_i\text{O}_i$  монотонно увеличивается при росте концентрации бора. Что

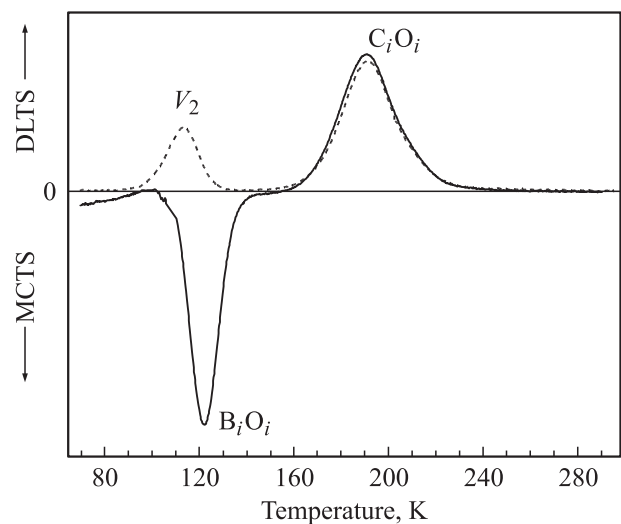


Рис. 1. Спектры DLTS (штриховая кривая) и MCTS (сплошная кривая), измеренные на образце S3 после облучения электронами.

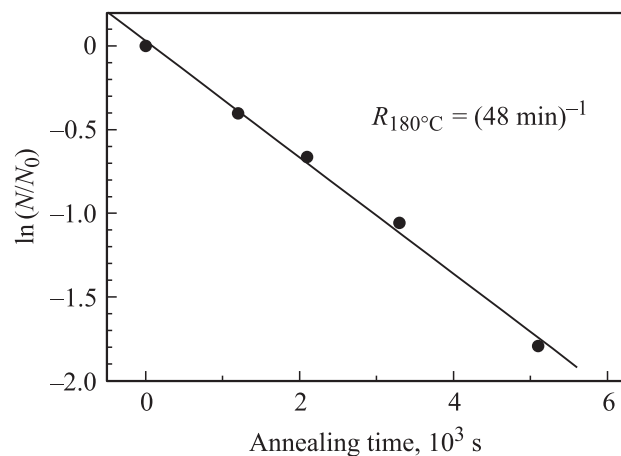


Рис. 2. Экспериментально измеренная зависимость концентрации центров  $\text{V}_i\text{O}_i$  (нормированной на начальную концентрацию) в образце S3 от времени отжига при температуре 180°C (символы) и ее приближение прямой, проведенной по методу наименьших квадратов.

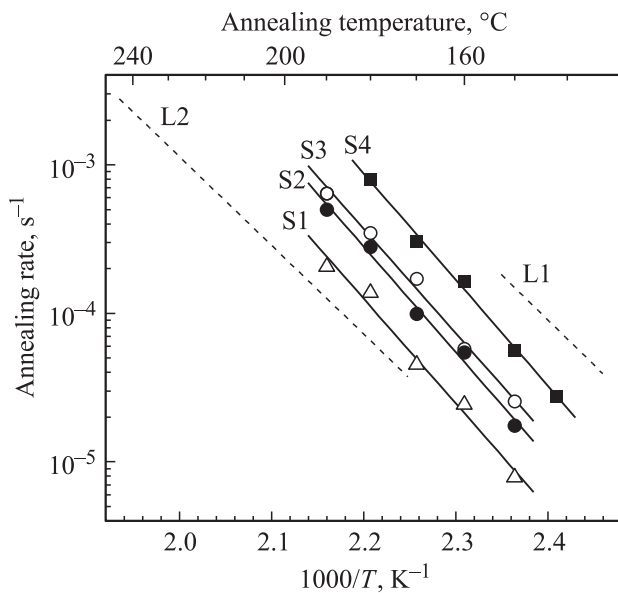


Рис. 3. Зависимости Аррениуса для скорости отжига комплексов  $B_iO_i$  в различных кристаллах (см. таблицу). Штриховые линии показывают литературные данные: L1 — [3], L2 — [2].

касается литературных данных, в работах [2,3], к сожалению, не была указана концентрация бора в образцах, использованных для измерения скорости отжига.

Для понимания полученных результатов рассмотрим простую модель, которая принимает во внимание только наличие примесей бора и кислорода. Предположим далее, что отжиг комплекса  $B_iO_i$  происходит путем диссоциации, приводя к появлению подвижных атомов межузельного бора  $B_i$ . Эти атомы  $B_i$  могут быть захвачены либо на кислород, вновь формируя центры  $B_iO_i$ , либо на узельный бор, образуя пары  $B_iV_s$ , которые считаются стабильными при использованных температурах отжига. Несложные оценки для такой модели приводят к следующему выражению для наблюдаемой скорости отжига центров  $B_iO_i$   $R$ :

$$R = \nu_{BO} \frac{r_B[B]}{r_B[B] + r_O[O]}, \quad (1)$$

где  $\nu_{BO}$  — скорость диссоциации  $B_iO_i$  центров,  $r_O$  и  $r_B$  — радиусы захвата межузельного бора соответственно на кислород и узельный бор, а квадратные скобки обозначают концентрацию соответствующей примеси. При выводе этой формулы принималось, что  $[B]$  и  $[O]$  много больше, чем концентрация  $B_iO_i$ .

Радиусы захвата межузельного бора оценивались в работе [9], где были получены значения  $r_O = 0.2$  и  $r_B = 2$  нм. Такое различие обусловлено тем, что  $B_i$  положительно заряжен в кремнии  $p$ -типа [5] и электростатически взаимодействует с отрицательно заряженным  $V_s$ , но не с нейтральным кислородом. Таким образом, из уравнения (1) следует, что в наших кристаллах с высокой концентрацией кислорода и при использованных уровнях легирования бором измеренная скорость отжига  $R$  должна быть приблизительно пропорциональна кон-

центрации бора. Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что такая зависимость действительно имеет место с точностью  $\sim 10\%$ . Для образца S1 отклонение от линейной зависимости увеличивается до  $\sim 30\%$ . Это, очевидно, связано с тем, что при низкой концентрации бора заметный вклад в захват  $B_i$  вносят также другие дефекты, например углерод [4].

В соответствии с уравнением (1) каждая экспериментальная точка на рис. 3 может быть пересчитана в реальную скорость диссоциации пар  $B_iO_i$  ( $\nu_{BO}$ ). Полученные таким образом точки хорошо ложатся на одну прямую, которая описывается энергией активации 1.38 эВ и частотным фактором  $\sim 10^{13} \text{ c}^{-1}$ . Такая величина частотного фактора не оставляет сомнений в том, что отжиг комплекса  $B_iO_i$  происходит путем диссоциации.

Работа поддержана фондом Erasmus Mundus (грант 10-1309).

## Список литературы

- [1] M. Yamaguchi, A. Khan, S.J. Taylor, K. Ando, T. Yamaguchi, S. Matsuda, T. Aburaya. *J. Appl. Phys.*, **86**, 217 (1999).
- [2] A. Khan, M. Yamaguchi, Y. Ohshita, N. Dharmarasu, K. Araki, T. Abe, H. Itoh, T. Ohshima, M. Imaizumi, S. Matsuda. *J. Appl. Phys.*, **90**, 1170 (2001).
- [3] P.M. Mooney, L.J. Cheng, M. Süli, J.D. Gerson, J.W. Corbett. *Phys. Rev. B*, **15**, 3836 (1977).
- [4] L.C. Kimerling, M.T. Asom, J.L. Benton, P.J. Drevinsky, C.E. Cafer. *Mater. Sci. Forum*, **38-41**, 141 (1989).
- [5] J.R. Troxell, G.D. Watkins. *Phys. Rev. B*, **22**, 921 (1980).
- [6] J. Adey, R. Jones, P.R. Briddon. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 665 (2003).
- [7] A. Carvalho, R. Jones, M. Sanati, S.K. Estreicher, J. Coutinho, P.R. Briddon. *Phys. Rev. B*, **73**, 245 210 (2006).
- [8] L. Vines, E.V. Monakhov, A.Y. Kuznetsov, R. Kozlowski, P. Kaminski, B.G. Svensson. *Phys. Rev. B*, **78**, 085 205 (2008).
- [9] S. Zhao, A. Agarwal, J.L. Benton, G.H. Gilmer, L.C. Kimerling. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **442**, 231 (1997).

Редактор Т.А. Полянская

## Annealing kinetics of the boron-related centers in electron-irradiation silicon

O.V. Feklisova, N. Yarykin, J. Weber\*

Institute of Microelectronics Technology,  
Russian Academy of Sciences,  
142432 Chernogolovka, Russia

\* Technische Universität Dresden,  
01062 Dresden, Germany

**Abstract** The annealing kinetics of the  $B_iO_i$  pairs formed by electron irradiation are studied in the Cz-Si wafers with different boron concentration. The annealing rates at a fixed temperature are observed to rise monotonously with increasing boron doping level. The results are treated by a simple model which takes into account the interactions of interstitial boron with oxygen and substitutional boron atoms. Based on this model, the temperature dependence of the  $B_iO_i$  complex dissociation rate is calculated.