

©1995 г.

ВЛИЯНИЕ БЫСТРОДИФФУНДИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ НА КИНЕТИКУ ГЕНЕРАЦИИ ТЕРМОДОНОРОВ В КРЕМНИИ ПРИ 300–500°С

*М.К.Базадърханов, Ш.И.Аскарлов, Н.Наркулов,
С.Н.Сражеев, Т.У.Тошбоев*

Ташкентский государственный технический университет им. А.Р.Беруни,
700095, Ташкент, Республика Узбекистан
(Получена 2 августа 1994 г. Принята к печати 3 октября 1994 г.)

Исследовано влияние быстро диффундирующих примесей — марганца, железа и хрома на кинетику генерации термодоноров, возникающих в объеме кремния в процессе термоотжига кристаллов в интервале температур 300–500°С. Установлено, что для каждой примеси имеет место определенный интервал температур, в пределах которого они заметно усиливают генерацию термодоноров в кремнии. В частности, для железа усиление генерации термодоноров характерно в интервале температур 300–400°С, а для марганца и хрома этот интервал расположен, соответственно, в пределах 350–450 и 400–500°С. На основе анализа результатов исследований влияния быстро диффундирующих примесей на скорость генерации термодоноров сделано предположение о том, что в состав формирующихся термодиффектов быстро диффундирующие примеси входят как активные центры, ответственные за донорные состояния, вносимые термодиффектами в запрещенную зону кремния.

В объеме монокристаллического кремния, выращенного по методу Чохральского, всегда имеются быстро диффундирующие примеси (БДП) (Fe, Sr, Cu и т.д.), положения которых в кристаллической решетке нестабильны. В процессе изготовления полупроводниковых приборов, когда кристаллы подвергаются различным термообработкам (ТО), БДП, активируясь, могут участвовать в образовании различных термодиффектов.

В связи с этим цель настоящих исследований состоит в уточнении влияния БДП — марганца, железа и хрома на кинетику генерации термодоноров, возникающих в объеме кремния в процессе отжига кристаллов в интервале температур 300–500°С. Для решения этой задачи монокристаллический кремний марки КДБ с $\rho \approx 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и с концентрацией активного (в ИК области) кислорода $\approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ диффузионно легировался одним из БДП. Легирование осуществлялось при температуре 1250°С в течение 5 ч. После легирования производилась закалка образцов со скоростью $\sim 500 \text{ град/с}$. Параметры образ-

Таблица 1. Параметры образцов Si(B, Mn), Si(B, Fe), Si(B, Cr) и Si(B) после легирования и после термообработки при 300°С с длительностью 1 и 6 ч

Образцы	После легирования БДП		ТО при 300°С			
	ТП	ρ , Ом·см	в течение 1 ч		в течение 6 ч	
			ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см
Si(B, Mn)	<i>n</i>	$2.0 \cdot 10^3$	<i>p</i>	10.5	<i>p</i>	18.1
Si(B, Fe)	<i>p</i>	$9.1 \cdot 10^4$	<i>p</i>	10.8	<i>p</i>	21.1
Si(B, Cr)	<i>n</i>	$9.9 \cdot 10^4$	<i>p</i>	10.3	<i>p</i>	11.9
Si(B)	<i>p</i>	14.0	<i>p</i>	10.4	<i>p</i>	17.3

Примечание. ТП — тип проводимости.

пов Si(B, Mn), Si(B, Fe) и Si(B, Cr), а также контрольных образцов Si(B), отожженных при тех же условиях приведены в табл. 1.

Из приведенных результатов следует, что при легировании кремния марганцем были получены перекомпенсированные образцы *n*-типа с $\rho \approx 2 \cdot 10^3$ Ом·см. Тогда как образцы, легированные железом и хромом, приобретали параметры близкие к собственной проводимости. Параметры же контрольных образцов несколько изменялись за счет генерации в их объеме термических дефектов.

Перед тем как подвергнуть образцы Si(B, Mn), Si(B, Fe), и Si(B, Cr), а также контрольные Si(B) последующим термообработкам в интервале температур 300–500°С, все образцы подвергались ТО при температуре 300°С в течение 1 ч. Потребность в таком отжиге продиктована тем, что непосредственно после диффузионного легирования БДП в кремнии, образуя твердый раствор внедрения, находятся в электрически активном состоянии. А их наличие в дальнейшем может осложнить оценку концентрации термодоноров, генерируемых в процессе термообработки. Параметры образцов после ТО при 300°С также приведены в табл. 1. Из приведенных результатов следует, что после термообработки практически все легированные БДП образцы, а также контрольные образцы кремния восстанавливали параметры исходного материала. Такая зависимость свидетельствует о полном распаде твердых растворов Si–Mn, Si–Fe и Si–Cr, а также термических дефектов в кремнии.

После распада все образцы подвергались ТО в интервале температур 350–500°С с шагом по 50°С. Параметры образцов после соответствующих ТО приведены в табл. 2–5. Из приведенных результатов следует, что после ТО в интервале температур 350–450°С в образцах Si(B, Mn) скорость образования термодоноров существенно повышается по сравнению с контрольными образцами. Здесь следует отметить, что при температуре отжига 350°С в течение 15 ч образцы Si(B, Mn) перекомпенсируются и имеют *n*-тип проводимости, тогда как для перекомпенсации контрольных образцов требуется 50 ч. С повышением температуры отжига скорость генерации термодоноров увеличивается. В частности, при температуре 400°С образцы Si(B, Mn) приобретали *n*-тип проводимости через 2 ч, а при 450°С — через 1 ч, тогда как контрольные образцы приобретали *n*-тип проводимости после отжига, соответственно, в течение 5 и 3 ч.

Таблица 2. Параметры образцов Si(B, Mn), Si(B, Fe), Si(B, Cr) и Si(B) после термообработки при 350° С с различными длительностями

Образец	Время отжига, ч															
	3		8		15		20		30		50		70		115	
	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см
Si(B, Mn)	p	24.9	p	53.6	n	28.5	n	13.6	n	3.4	n	1.8	n	1.3	n	1.2
Si(B, Fe)	p	21.3	p	35.3	n	85.7	n	404.3	n	35.9	n	6.5	n	2.7	n	1.5
Si(B, Cr)	p	13.6	p	21.7	p	54.3	p	94.3	n	84.1	n	10.8	n	4.1	n	2.4
Si(B)	p	19.3	p	30.7	p	61.6	p	112.8	n	76.5	n	9.8	n	3.6	n	1.6

Таблица 3. Параметры образцов Si(B, Mn), Si(B, Fe), Si(B, Cr) и Si(B) после термообработки при 400° С с различными длительностями

Образец	Время отжига, ч															
	1		2		5		10		35		75		100		115	
	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см
Si(B, Mn)	p	49.5	n	30.6	n	3.2	n	1.46	n	0.87	n	0.53	n	0.46	n	0.35
Si(B, Fe)	p	36.7	p	80.6	n	11.3	n	2.38	n	0.86	n	0.66	n	0.50	n	0.42
Si(B, Cr)	p	18.5	p	33.3	n	25.3	n	3.05	n	0.83	n	0.49	n	0.38	n	0.31
Si(B)	p	28.4	p	70.8	n	11.3	n	2.23	n	0.96	n	0.60	n	0.54	n	0.38

Таблица 4. Параметры образцов Si(B, Mn), Si(B, Fe), Si(B, Cr) и Si(B) после термообработки при 450°С с различными длительностями

Образец	Время отжига, ч															
	1		3		5		10		30		50		100		115	
	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см
Si(B, Mn)	n	12.5	n	2.41	n	1.35	n	0.82	n	0.55	n	0.48	n	0.42	n	0.35
Si(B, Fe)	p	363.2	n	4.43	n	1.98	n	1.17	n	0.69	n	0.58	n	0.47	n	0.46
Si(B, Cr)	n	131.6	n	2.9	n	1.53	n	0.93	n	0.51	n	0.48	n	0.36	n	0.34
Si(B)	p	324.5	n	3.91	n	2.1	n	1.03	n	0.69	n	0.56	n	0.48	n	0.46

Таблица 5. Параметры образцов Si(B, Mn), Si(B, Fe), Si(B, Cr) и Si(B) после термообработки при 500°С с различными длительностями

Образец	Время отжига, ч											
	1		2		3		10		15		40	
	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см	ТП	ρ , Ом·см
Si(B, Mn)	p	35.8	p	23.0	p	32.5	p	144.4	p	143.8	p	139.5
Si(B, Fe)	p	40.0	p	58.4	p	63.2	p	113.7	p	160.0	p	158.2
Si(B, Cr)	p	106.0	p	259.4	n	109.4	n	10.3	n	9.1	n	6.5
Si(B)	p	95.8	p	179.0	n	1230.0	n	51.1	n	22.0	n	8.4

В образцах $\text{Si}\langle\text{B}, \text{Fe}\rangle$ по сравнению с контрольными скорость образования термодоноров несколько повышается лишь при температуре отжига 350°C . А при температурах 400 и 450°C скорость генерации термодоноров в образцах $\text{Si}\langle\text{B}, \text{Fe}\rangle$ и $\text{Si}\langle\text{B}\rangle$ практически совпадала.

В образцах $\text{Si}\langle\text{B}, \text{Cr}\rangle$ при температуре отжига 350°C , а также в процессе кратковременного отжига при 400°C скорость генерации термодоноров несколько снижалась по сравнению с контрольными образцами. А в дальнейшем и особенно при 450°C скорость генерации термодоноров в образцах $\text{Si}\langle\text{B}, \text{Cr}\rangle$ заметно увеличивалась по сравнению с $\text{Si}\langle\text{B}\rangle$.

При температуре отжига 500°C во всех образцах имело место заметное снижение генерации термодоноров. Особенно сильное снижение генерации термодоноров имело место в образцах $\text{Si}\langle\text{B}, \text{Mn}\rangle$ и $\text{Si}\langle\text{B}, \text{Fe}\rangle$. На начальной стадии отжига удельное сопротивление этих образцов повышалось до $140\text{--}160$ Ом·см и впоследствии практически не изменялось, т.е. имело место насыщение концентрации термодоноров на уровне значительно более низком, чем в образцах $\text{Si}\langle\text{B}, \text{Cr}\rangle$ и $\text{Si}\langle\text{B}\rangle$. Что касается образцов $\text{Si}\langle\text{B}, \text{Cr}\rangle$, то в них скорость генерации термодоноров все же была заметно выше, чем у контрольных образцов $\text{Si}\langle\text{B}\rangle$.

Следует отметить, что генерация термодоноров в исследуемых образцах имела место даже и при температуре отжига 300°C . При данной температуре в течение 1 ч отжига все образцы приобретали параметры исходного материала, а при 6-часовом отжиге их удельное сопротивление несколько повышалось (табл. 1). При этом наиболее сильное изменение параметров имело место в образцах $\text{Si}\langle\text{B}, \text{Fe}\rangle$, а наиболее слабое — в образцах $\text{Si}\langle\text{B}, \text{Cr}\rangle$. Изменение параметров образцов $\text{Si}\langle\text{B}, \text{Mn}\rangle$ все же было несколько больше, чем у контрольных $\text{Si}\langle\text{B}\rangle$.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что БДП в объеме кремния существенно влияют на скорость генерации термодоноров в интервале температур $300\text{--}500^\circ\text{C}$. При этом для каждой примеси имеет место определенный интервал температур, в пределах которого они заметно усиливают генерацию термодоноров. В частности, если для железа такое усиление генерации ТД характерно в интервале температур $300\text{--}500^\circ\text{C}$, то для марганца и хрома этот интервал расположен, соответственно, в пределах $350\text{--}450$ и $400\text{--}500^\circ\text{C}$.

Обычно генерацию термодоноров в объеме кремния в интервале температур $300\text{--}500^\circ\text{C}$ связывают с образованием небольших кислородных комплексов, в состав которых, возможно, входят межузельные атомы кремния $[\text{1--3}]$. Обнаруженные нами результаты относительно влияния БДП на кинетику генерации термодоноров свидетельствуют в пользу того, что в состав формирующихся термодиффектов входят также атомы БДП.

С учетом того что для каждой БДП имеет место определенный интервал температур, при котором данная БДП эффективно влияет на генерацию термодоноров, и в каждом случае образуются различные дефекты, то становится очевидным наличие 9 различных типов термодоноров, обнаруженных в работах $[\text{4,5}]$, так как количество БДП намного превышает это число. Отсутствие технических средств, позволяющих измерить температурные зависимости постоянной Холла при низких температурах, ограничило наши возможности по уточнению спектров энергетических уровней термодоноров, вносимых каждой БДП по отдельности.

В пользу участия БДП в процессе формирования термодфектов указывает также снижение концентрации генерируемых термодоноров в кристаллах Si(B, Mn) и Si(B, Fe) в процессе отжига при 500°C. Такое снижение концентрации генерируемых термодоноров возможно связано с геттерированием ряда БДП из объема кремния в процессе диффузионного легирования его марганцем и железом.

Действительно, наличие такого геттерирования БДП было установлено в работах [6,7], где было показано снижение концентрации никеля и железа в кремнии почти на 2 порядка в процессе легирования его с марганцем. Из-за снижения концентрации неконтролируемых БДП в образцах Si(B, Mn) и Si(B, Fe) в основном генерируются термодоноры с участием преимущественно примесных атомов Mn и Fe, а эффективность генерации термодоноров с участием этих примесных атомов заметно снижается при температурах отжига 500°C.

С другой стороны, наблюдаемое снижение генерации термодоноров дает нам основание предположить, что БДП входят в состав формирующихся дефектов как активный центр, ответственный за донорные состояния, вносимые ими в запрещенную зону кремния. Такое предположение основывается на том, что примесные атомы марганца и железа с относительно малой концентрацией $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ вряд ли могут заметно влиять в объеме кристаллической решетки на перераспределение атомов кислорода с концентрацией $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Следовательно, примесные атомы Mn и Fe вряд ли могли бы заметно влиять на процесс генерации термодфектов и концентрации термодоноров в образцах Si(B, Mn) и Si(B, Fe) должна была быть на уровне концентрации термодоноров в контрольных образцах Si(B). В пользу данного предположения можно отнести также снижение концентрации генерируемых термодоноров в случае геттерирования БДП в образцах со специальными геттерными слоями [8]. В дальнейшем путем разработки высокоэффективных способов геттерирования БДП по всему объему кристалла проблема термодфектов в кремнии может быть решена в целом.

Список литературы

- [1] C.S. Fuller, I.A. Ditzenberger, N.V. Hannay, E. Buehler. Phys. Rev., **96**, 833 (1954).
- [2] W. Haiser, H.H. Frisesh, H. Reiss. Phys. Rev., **112**, 1546 (1958).
- [3] B. Pajot, H. Compain, I. Lerouille, B. Clerjaud. Physica B+C, **117-118**, 110 (1983).
- [4] R. Oeder, P. Wager. Water. Res. Soc. Symp. Proc., **14**, 171 (1983).
- [5] M. Suezawa, K. Sumino. Phys. St. Sol. (a), 1984, **82**, 235 (1984).
- [6] М.К. Бахадырханов, Ш.И. Аскарлов. Электрон. техн., № 5 (166), № 6 (1982).
- [7] К.П. Абдурахманов, Х.С. Далиев, Г.С. Куликов и др. ФТП, **20**, 185 (1986).
- [8] Б.Л. Эйдельман. ВИНТИ, **27**, 101 (1990).

Редактор В.В. Чалдышев

**The influence of fast-diffusing impurities on the kinetics of
thermodonor generation in silicon at 300–500°C**

*M.K. Bakhadyrkhanov, Sh.I. Askarov, N. Narkulov, S.N. Srazhev,
T.U. Toshboev*

Tashkent State Technical University, 700095 Tashkent, Uzbekistan
