

ПАССИВАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ И РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ ВОДОРОДОМ В КРЕМНИИ p -ТИПА

Мукашев Б. Н., Токмолдин С. Ж., Тамендаров М. Ф.,
Абдуллин Х. А., Чихрай Е. В.

Исследовались процессы пассивации бора и радиационных дефектов атомарным водородом в кремнии. Обнаружены полосы ИК поглощения, идентифицированные с Si—H-колебаниями пассивированного акцепторного центра. Изучено влияние температуры и времени обработки в водородной плазме на процессы пассивации атомов бора и электрофизические свойства n^+ — p -структур. Показано, что взаимодействие радиационных дефектов с атомами водорода позволяет обратимо управлять их электрической активностью.

Взаимодействия атомарного водорода с оборванными связями атомов в выращенных и облученных монокристаллах полупроводников, а также на границах раздела в поликристаллах приводят к их пассивации [1-3]. При захвате водорода примесями замещения (бором [1, 4-6], фосфором [7], атомами некоторых металлов [1, 8, 9]), в ближайшем окружении которых отсутствуют оборванные связи, также обнаружен их переход из электрически активного состояния в нейтральное. В механизмах процессов пассивации многое не ясно, однако их научная и практическая ценность очевидна. Целью настоящей работы является исследование процессов нейтрализации мелких акцепторов (бора) и радиационных дефектов водородом в кремнии.

Образцы кремния, выращенного в кварцевых тиглях и легированного бором, с удельным сопротивлением $\rho=0.005, 1$ и 25 Ом·см использовались для изучения пассивации мелких акцепторов и радиационных дефектов. В кристаллы с $\rho=0.005$ Ом·см производилась имплантация ионов водорода и дейтерия, а затем на них измерялись спектры ИК поглощения. На кремнии с $\rho=1$ и 25 Ом·см создавались n^+ — p -переходы с глубиной залегания до 0.5 мкм. Исходные и облученные протонами с энергией 30 МэВ n^+ — p -структуры обрабатывались водородом в тлеющем разряде, в котором плазма дополнительно возбуждалась высокочастотным полем. Образцы помещались на катоде, а к аноду прикладывалось постоянное напряжение до 5 кВ, величина тока разряда составляла $0.5-1$ мА/см². После этого проводились измерения вольтфарадных (ВФХ), вольтамперных (ВАХ) характеристик и определение концентрации и энергетического положения уровней радиационных дефектов методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (НЕСГУ).

Пассивация мелких акцепторов. Исследование ВФХ необлученных n^+ — p -переходов показало сильную зависимость их емкости от температуры и времени обработки в водородной плазме. Это связано с нейтрализацией электрически активных атомов бора в базовой области структур, которая происходит эффективно при температуре >120 °С. На рис. 1, а показаны профили распределения электрически активного бора в зависимости от времени обработки в водородной плазме. Из этих данных получено эффективное значение коэффициента диффузии водорода $D_{эф} \approx 8 \cdot 10^{-12}$ см²/с, которое в пределах погрешности достаточно хорошо соответствует экспериментальным результатам, полученным из измерений зависимости профилей распределения электрически активных

атомов золота от времени обработки образцов в водородной плазме при различных температурах [1]. Среднепроективный пробег протонов на порядок меньше глубины залегания $n^+ - p$ -перехода, однако в условиях данного эксперимента не наблюдалось заметного влияния сильно легированного фосфором слоя на величину $D_{эфф}$. Водород может находиться в кристаллах в атомарном, молекулярном и связанном на дефектах состояниях, и чем выше атомарная составляющая, тем больше значение $D_{эфф}$ [1].

Изохронный отжиг образцов реактивирует полностью атомы бора при 200 °C (рис. 1, б). Процессу реактивации предшествует отрицательный отжиг в области 100—150 °C, а при больших временах обработки кристаллов проявляются дополнительные высокотемпературные стадии отжига (рис. 1, б, кривая 2). Температура реактивации бора совпадает с данными, полученными в [1, 5]. Вместе с тем видно, что с увеличением времени обработки в плазме в процессах восстановления электрических свойств переходов возрастает роль других дефектов. Облучение ионами водорода вводит радиационные дефекты в приповерхностную область, однако вместо ожидаемого ухудшения ВАХ наблюдались уменьшение обратных токов и сильное возрастание напряжения пробоя (до 300 В), причем пробой становился резким. Это является следствием образова-

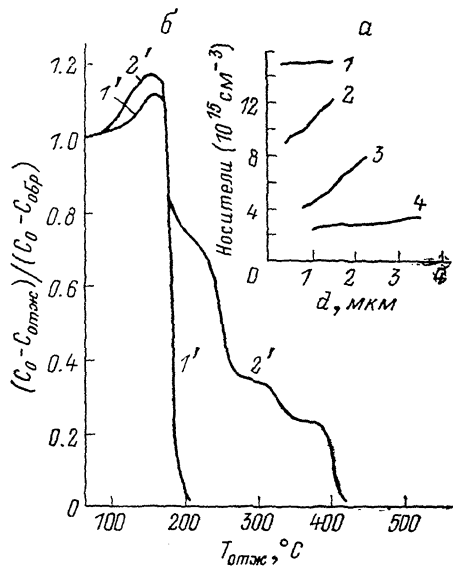


Рис. 1.

а — распределение электрически активных атомов бора в $n^+ - p$ -структурах ($\rho = 1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$); время обработки в водородной плазме при 130 °C, мин: 1 — 0, 2 — 15, 3 — 60, 4 — 120; б — восстановление емкости $n^+ - p$ -структур при нулевом внешнем напряжении в процессе изохронного отжига (15 мин); время обработки в водородной плазме при 130 °C, ч: 1' — 1, 2' — 6.

ния различных групп гидридов на поверхности кремния путем замыкания водородом оборванных связей атомов, которое подавляет действие каналов утечки обратных токов и уменьшает поверхностную проводимость [3]. Обратный отжиг при 100—150 °C может быть связан как с реактивацией части атомов фосфора, так и с отжигом комплексов вакансия—фосфор. Оба этих процесса приводят к возрастанию концентрации носителей в n -слое. С увеличением времени обработки в плазме растет глубина проникновения водорода и радиационных дефектов (вакансий), что вызывает возникновение вторичных радиационных дефектов (дивакансий, K -центров и вакансионных комплексов с кислородом) [10], которые пассивируются водородом. Обнаруженные высокотемпературные стадии отжига, по-видимому, связаны с реактивацией и распадом этих дефектов.

Для получения данных о процессах химического связывания атомов водорода в пассивированных акцепторных центрах проводилось исследование ИК спектров поглощения сильно легированного кремния, имплантированного ионами водорода ($k\text{-Si} : \text{H}$) и дейтерия ($k\text{-Si} : \text{D}$) (рис. 2). В дополнение к полосам ИК поглощения, связанным с $\text{Si}-\text{H}$ -колебаниями в кристаллах с малой концентрацией бора [11], обнаружены новые полосы ИК поглощения в $k\text{-Si} : \text{H}$ (1920, 1904, 1872 и 1846 см^{-1}) и в $k\text{-Si} : \text{D}$ (1400, 1388 и 1372 см^{-1}), отношения частот которых удовлетворяют условию $\omega_{\text{H}} / \omega_{\text{D}} = \sqrt{\mu_{\text{D}} / \mu_{\text{H}}} = 1.39$, где μ_{D} и μ_{H} — приведенные массы атомов кремния и дейтерия, кремния и водорода соответственно.

Отжиг полос поглощения 1920, 1904 и 1400, 1388 см^{-1} происходит в области 150—180 °C, при этом сильно растет поглощение на свободных носителях. Обработка кристаллов при 110 °C в течение 30 ч позволила наблюдать корреляцию между уменьшением интенсивности этих полос поглощения и ростом поглощения при 3.9 мкм, соответствующего электронному переходу из валентной зоны на

нижний уровень дивакансии, который возможен при положении уровня Ферми ниже $E_V + 0.29$ эВ [12]. Поэтому можно сделать вывод о связи данных полос поглощения с Si—H-колебаниями пассивированного акцепторного центра. Исследования на кристаллах, компенсированных большими дозами облучения, показали, что полосы поглощения 1872, 1846 и 1372 см^{-1} отжигаются в области температур выше 230 °С. Ранее [5, 6] сообщалось о полосах поглощения с боль-

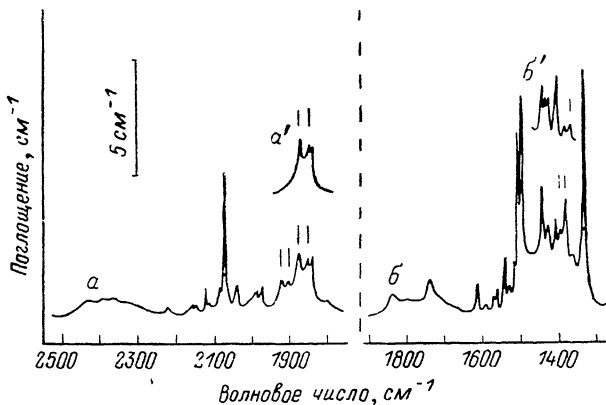


Рис. 2. Спектры ИК поглощения при 80 К сильно легированных ($\rho = 0.005$ Ом·см) образцов k-Si : H (a, a') и k-Si : D (b, b').

a, b — после имплантации при 300 К протонов и дейтронов (доза $2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) с энергиями 30 (a) и 25 МэВ (b); a', b' — после отжига при 150 °С (15 мин). Новые полосы поглощения отмечены вертикальными черточками. Области 2500—2250 и 1850—1650 см^{-1} удовлетворяют изотопическому смещению частот B—H- и B—D-колебаний.

шой полушириной ($\sim 20 \text{ см}^{-1}$) при 1870 и 1360 см^{-1} , которые связывались с заполнением водородом или дейтерием одной связи атома кремния в ближайшем окружении атома бора. Нами также наблюдались сдвиг полос поглощения в низкочастотную область при 300 К и исчезновение их расщепления. Теоретические расчеты частот колебаний изолированной Si—H-связи и Si—H-связи

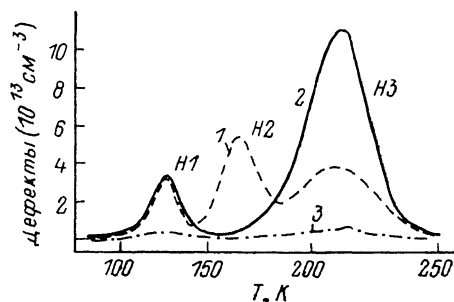


Рис. 3. Спектры НЕСГУ $n^+ - p$ -структур ($\rho = 25$ Ом·см), облученных при 300 К протонами с энергией 30 МэВ.

Доза $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. 1 — сразу после облучения, 2 — через 1 ч при 300 К, 3 — после обработки в водородной плазме при 200 °С (7 мин).

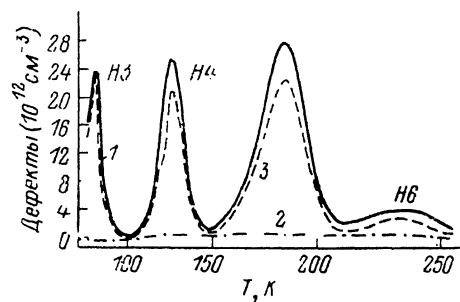


Рис. 4. Спектры НЕСГУ $n^+ - p$ -структур с аналогичными представлениями на рис. 3 параметрами.

1 — после отжига при 440 °С (15 мин), 2 — после обработки в водородной плазме при 200 °С (7 мин), 3 — после повторного отжига при 440 °С (15 мин).

в окрестности атомов бора или алюминия дали значения 2270, 1870 и 2220 см^{-1} соответственно [13]. Обнаруженное расщепление полосы поглощения для оптического активного пассивированного акцепторного центра возможно за счет искажения симметрии вследствие захвата междоузельного дефекта либо данный центр может иметь более сложную природу. Полосы поглощения 1872, 1846 и 1372 см^{-1} , устойчивые при температурах выше 230 °С, скорее всего связаны с Si—H-колебаниями дефектов, включающих термостабильные конфигурации междоузельного бора [14].

Пассивирование радиационных дефектов. Непосредственно после облучения высокоэнергетичными протонами спектры НЕСГУ $n^+ - p$ -структур (точность в определении энергетического положения ± 0.02 эВ) содержат сигналы от ловушек основных носителей в p -области: $H1$ ($E_V + 0.23$ эВ, дивакансия [15]),

$H2$ ($E_V + 0.29$ эВ, междуузельный углерод [16]) и $H3$ ($E_V + 0.38$ эВ) (рис. 3). Центр $H2$ отжигается при комнатной температуре в течение нескольких часов, одновременно наблюдается рост концентрации центра $H3$. По-видимому, $H3$ состоит из двух дефектов: K -центра (дивакансия—углерод—кислород, $E_V + (0.30-0.32)$ эВ [17]) и $Si-A14$ (дивакансия—кислород, $E_V + (0.35-0.40)$ эВ [$^{18, 19}$]). Отжиг $H2$ сопровождается миграцией междуузельного углерода с последующим захватом центром дивакансия—кислород, что вызывает увеличение концентрации центра $H3$. Дефекты $H1$ и $H3$ отжигаются при 300 и 400 °С, а в области температур выше 350 °С появляются дефекты $H4$ ($E_V + 0.15$ эВ), $H5$ ($E_V + 0.26$ эВ), $H6$ ($E_V + 0.33$ эВ) и $H7$ ($E_V + 0.47$ эВ), которые исчезают полностью при 500 °С и выше (рис. 4). Дефекты $H4-H7$ совпадают по температурной устойчивости со сложными центрами (многовакансионными комплексами, включающими один или несколько атомов кислорода), которые наблюдались методом ЭПР [$^{10, 16}$], и определение энергетических уровней этих парамагнитных центров представляет определенный интерес для радиационной физики полупроводников. Максимальная концентрация ловушек $H4-H7$ наблюдается при 440 °С. Обработка кристаллов в водородной плазме при 200 °С в течение нескольких минут переводит дефекты из электрически активного состояния в нейтральное, т. е. приводит их пассивации (рис. 4). Повторный отжиг при 440 °С восстанавливает высокотемпературные центры $H4-H7$ без изменения их энергетического положения. Процесс может многократно воспроизводиться, но после каждого цикла интенсивность пиков несколько падает. Отметим, что области термической устойчивости центров $H1$ и $H3$ совпадают со стадиями отжига, которые наблюдались на кривых восстановления емкости пассивированных $n^+ - p$ -структур (рис. 1, б).

Рассмотрим один из возможных механизмов пассивации дивакансий (центр $H1$). В работе [20] были получены первые данные по пассивации этих центров в высокоочистом кремнии. При увеличении концентрации внедренного водорода $> 1.5 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ уменьшается интенсивность полосы поглощения 1.8 мкм, связанной с дивакансией [12], а на кривых зависимости носителей заряда от температуры отжига исчезают стадии отжига, характерные для данного дефекта [11]. Уменьшение интенсивности поглощения при 1.8 мкм сопровождается ростом поглощения на Si—H-колебаниях в валентной (2166, 2130—2110 см $^{-1}$) и деформационной (890 см $^{-1}$) областях спектра. Поглощение при 890 см $^{-1}$ однозначно связано с образованием SiH $_2$ -групп [11]. Поэтому можно предположить, что процесс пассивации дивакансий связан с образованием частично диссоциированной дивакансии (возможность существования подобного дефекта обсуждалась в [21]), у которой две оборванные связи центрального атома заполняются водородом с образованием SiH $_2$ -групп (поглощение при 2130—2110 и 890 см $^{-1}$), а остальные шесть образуют SiH $_1$ -связи (поглощение при 2166 см $^{-1}$). Дивакансии становятся при этом электрически нейтральными и проявляют оптическую активность в виде валентных и деформационных колебаний Si—H-связей.

В заключение отметим основные выводы и результаты работы: 1) с увеличением времени обработки кремния в водородной плазме наряду с нейтрализацией акцепторов происходит образование пассивированных дефектов, которые полностью отжигаются при 400 °С; 2) обнаружены полосы ИК поглощения, связанные с Si—H(Si—D)-колебаниями пассивированного акцепторного центра; 3) показано, что путем обработки в водородной плазме радиационные дефекты в кремнии можно переводить из электрически активного состояния в нейтральное и обратно.

Учитывая практическую значимость водородной пассивации дефектов в полупроводниковых материалах и приборах, необходимо провести целенаправленные исследования механизмов пассивации. В этой связи представляет значительный интерес определение энергий активации процессов дезактивации и реактивации различных акцепторных примесей и дефектов структуры в полупроводниках.

Л и т е р а т у р а

- [1] Pearton S. J. — In: Oxygen, Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Crystalline Silicon / Ed. by J. C. Mikkelsen, S. J. Pearton, J. W. Corbett, S. J. Pennycook. MRS, Symp. Proc., 1986, v. 59, p. 457—467.

- [2] Belouet C. — In: *Poli-Micro-crystalline and Amorphous Semicond.* / Ed. by P. Pinard, S. Kalbitzer. Les Ulis, 1984, p. 53—68.
- [3] Мукашев Б. Н., Тамендаров М. Ф., Колодин Л. Г., Смирнов В. В., Токмолдин С. Ж. — ФТП, 1986, т. 20, в. 4, с. 773—775.
- [4] Pankove J. I., Carlson D. E., Berkeyheiser J. E., Wance R. O. — *Phys. Rev. Lett.*, 1983, v. 51, N 6, p. 2224—2225.
- [5] Pankove J. I., Zanzucchi P. J., Magee C. W. — *Appl. Phys. Lett.*, 1985, v. 46, N 4, p. 421—423.
- [6] Johnson N. M. — *Phys. Rev. B*, 1985, v. 31, N 8, p. 5525—5528.
- [7] Johnson N. M., Herring C., Chadi D. J. — *Phys. Rev. Lett.*, 1986, v. 56, N 7, p. 769—772.
- [8] Pearton S. J., Haller E. E. — *J. Appl. Phys.*, 1983, v. 54, N 7, p. 3613—3619.
- [9] Pearton S. J., Tavendale A. J. — *J. Appl. Phys.*, 1983, v. 54, N 3, p. 1375—1379.
- [10] Corbett J. W., Bourgoin J. C., Cheng L. J., Corelli J. C., Lee Y. H., Money P. M., Weigel C. — In: *Def. Rad. Eff. Semicond. Conf. Ser. N 31*. London, 1976, p. 1—11.
- [11] Mukashev B. N., Tamendarov M. F., Tokmoldin S. Zh., Frolov V. V. — *Phys. St. Sol. (a)*, 1985, v. 91, p. 509—522.
- [12] Cheng L. J., Corelli J. C., Corbett J. W., Watkins G. D. — *Phys. Rev.*, 1966, v. 152, N 1, p. 761—774.
- [13] DeLeo G. G., Fowler W. B. — *Phys. Rev. B*, 1985, v. 31, N 10, p. 6861—6864.
- [14] Tan S. T., Berry B. S., Frank W. F. — In: *Ion Implantation in Semicond. a. Other Mater.* / Ed. by B. L. Crowder. N. Y.—London, 1973, p. 19—30.
- [15] Evwaraye A. O., Sun E. — *J. Appl. Phys.*, 1976, v. 47, N 6, p. 3776—3780.
- [16] Lee Y. H., Cheng L. J., Gerson J. D., Mooney P. M., Corbett J. W. — *Sol. St. Commun.*, 1977, v. 21, N 1, p. 109—111.
- [17] Lee Y. H., Corbett J. W., Brower K. L. — *Phys. St. Sol. (a)*, 1977, v. 41, p. 637—647.
- [18] Козлов И. П., Литвиненко А. Г., Лугаков П. Ф., Мишук С. В., Ткачев В. Д. — ФТП 1972, т. 6, в. 10, с. 2048—2050.
- [19] Lee Y. H., Corbett J. W. — *Phys. Rev.*, 1976, v. 13, N 4, p. 2653—2666.
- [20] Мукашев Б. Н., Нусупов К. Х., Тамендаров М. Ф., Фролов В. В. — В кн.: *Вопросы атомной науки и техники, сер. физика радиационных повреждений и радиационного материаловедения*. М., 1981, в. 3 (17), с. 17—20.
- [21] Kleinhens R. L., Lee Y. H., Singh V. A., Mooney P. M., Jaworowski A., Roth L. M., Corelli J. C., Corbett J. W. — In: *Def. Rad. Eff. Semicond., Ser. N 46*. London, 1978, p. 200—204.

Институт физики высоких энергий
АН КазССР
Алма-Ата

Получена 3.09.1987
Принята к печати 23.10.1987