

ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСИ ЗОЛОТА В КРЕМНИИ ПРИ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Антонова И. В., Васильев А. В., Панов В. И., Шаймеев С. С.

Проведено исследование методом DLTS кремния, легированного золотом и облученного быстрыми электронами при повышенных температурах. Показано, что при облучении в температурном интервале 300—500 °С происходит взаимодействие атомов золота с компонентами пары Френкеля, в результате которого концентрация электрически активной компоненты твердого раствора золота (уровень $E_c - 0.54$ эВ) уменьшается и вводится связанный с золотом дефект с уровнем $E_c - (0.30 \pm 0.02)$ эВ. Облучение образцов, содержащих примесные скопления из атомов золота, при температуре 500 °С приводит к эффективному выходу атомов золота из скоплений в объем кристалла, что проявляется в замедлении распада электрически активной компоненты твердого раствора золота. Термообработки облученных образцов при $T \approx \approx 700$ °С позволяют полностью восстановить концентрацию электрически активного золота. Дефект с уровнем $E_c - 0.30$ эВ исчезает при отжиге в интервале температур 650—750 °С.

Золото используется в полупроводниковой электронике в качестве технологической примеси. Это обстоятельство стимулирует широкий круг исследований, посвященных поведению золота в кремнии, и к настоящему времени получен целый ряд интересных результатов. Установлено, что атомы золота в электрически активном состоянии занимают узловые положения в решетке кремния или находятся в непосредственной близости от них [1, 2]. Обнаружена корреляция в распределении золота и исходной донорной примеси [3]. Электрофизические характеристики $\text{Si}\langle\text{Au}\rangle$ стабильны до температур ~ 500 °С [2, 4, 5], а при более высоких температурах происходит распад твердого раствора золота с образованием мелких кластеров, включающих 4—5 атомов золота, центрами локализации которых, по-видимому, являются термодоноры. Вместе с тем необходимо отметить, что поведение золота в кремнии при одновременном воздействии температурных и радиационных полей практически не изучено, хотя известно, что электронное облучение также приводит к распаду твердого раствора золота. По данным работы [6], этот эффект объясняется радиационно-ускоренной диффузией атомов золота на стоки. Наиболее эффективное взаимодействие примесных атомов с компонентами пары Френкеля происходит при температурах > 300 °С [6, 7], поэтому именно при повышенных температурах следует ожидать особенностей в поведении золота при радиационных воздействиях, а также возможного образования в процессе облучения новых дефектных центров, включающих атомы золота. С этой точки зрения применение селективных методик, позволяющих следить за конкретными состояниями примеси в кристалле, является наиболее информативным.

В связи с изложенным целью данной работы явилось исследование методом DLTS процессов распада электрически активной компоненты твердого раствора золота в кремнии с различным исходным характером распределения атомов золота по объему кристалла под действием высокотемпературного облучения быстрыми электронами и последующего отжига.

В качестве исходного материала использовался зонный кремний с концентрацией фосфора $7.1 \cdot 10^{14}$ см⁻³, легированный золотом в процессе выращивания. Положение энергетических уровней и их концентрация определялись методом DLTS на барьерах Шоттки. Исследуемые образцы разделялись на две группы. В образцах первой группы золото было распределено по объему кристалла равно-

мерно, его концентрация составляла $2.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (материал типа А). Ко второй группе отнесены образцы, в которых, кроме равномерно распределенного золота с концентрацией $1.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, присутствовали локальные примесные скопления (материал типа В). Наличие локальных скоплений золота выявилось с помощью метода, описанного в [8], где показано, что в материале с локально неоднородным распределением примеси измеряемая методом DLTS концентрация N_{Au} меняется при вариации температуры наблюдения $T_{\text{н}}$. Из зависимости $T_{\text{н}}$ для акцепторного уровня золота $E_c - 0.54 \text{ эВ}$ определялось полное число электрически активных атомов в единице объема $N_{\text{н}}$ (т. е. концентрация электрически активного золота с учетом незаряженных примесных атомов, локализованных в скоплениях). Для материала типа В $N_{\text{н}} = 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Образцы облучались быстрыми электронами с энергией 3.5 МэВ в интервале температур 300—500 °С. В качестве контрольных образцов для облучения использовался зонный кремний с концентрацией фосфора $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Изохронный отжиг образцов (время отжига 30 мин) проводился при температурах 100—800 °С. После облучения и отжига с поверхности образцов травлением снимался слой толщиной 10—15 мкм, а затем наносились барьеры Шоттки.

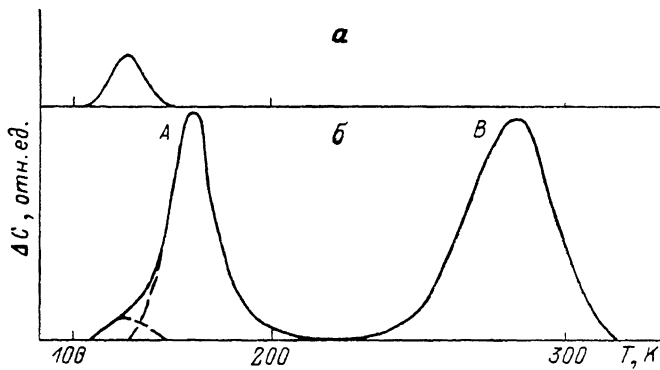


Рис. 1. Спектры DLTS для контрольного образца (а) и кремния с золотом (б), облученных электронами при $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$.

$t_1 = 1$, $\Delta t = 10 \text{ мс}$. Уровни: А — $E_c - 0.30$, В — $E_c - 0.54 \text{ эВ}$.

Полученные результаты состоят в следующем.

На рис. 1 представлены спектры DLTS облученных при $T_{\text{обл}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ контрольных образцов (а) и образцов кремния, легированного золотом (б) (доза облучения $\Phi = 5.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$).

Анализ спектров показал, что для образцов, облученных при повышенных температурах, в кремнии, легированном золотом, кроме ранее известного уровня $E_c - 0.54 \text{ эВ}$, наблюдается комплекс с уровнем $E_c - (0.30 \pm 0.02) \text{ эВ}$ и сечением захвата $\sigma_n \approx 8 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, который вводится в концентрациях, сравнимых с концентрацией электрически активного золота. Скорость введения дефекта с уровнем $E_c - 0.30 \text{ эВ}$ пропорциональна концентрации золота в исходных образцах. Этот дефект вводился и после термообработки материала в температурном интервале 600—700 °С (время отжига 30 мин), но в этом случае его концентрация не превышала $4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Результаты облучения электронами Si(Au) при различных температурах приведены в таблице. Доза облучения составляла $\Phi = 5.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Видно, что скорость введения дефекта с уровнем $E_c - 0.30 \text{ эВ}$ с ростом температуры облучения до 450 °С уменьшается в обоих типах кристаллов. Аналогичным образом ведет себя и концентрация дефекта с уровнем $E_c - 0.54 \text{ эВ}$. При 500 °С вновь наблюдается возрастание концентрации центров, и наиболее эффективно это происходит в материале типа В.

Дозовые зависимости концентраций дефектов для обоих типов материала представлены на рис. 2 ($T_{\text{обл}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$). Для материала А (с однородно распределенным золотом) концентрация акцепторного уровня золота монотонно убывает (кривая 1). Концентрация дефекта с уровнем $E_c - 0.30 \text{ эВ}$ сначала возрастает, а затем уменьшается, отслеживая ход изменения в концентрации акцепторного уровня золота (кривая 2).

Концентрация уровней $E_c-0.30$ и -0.54 эВ в кремнии с однородно (А) и неоднородно (В) распределенным золотом после облучения электронами дозой $\Phi = 5.6 \cdot 10^{15}$ см⁻² при различных температурах T

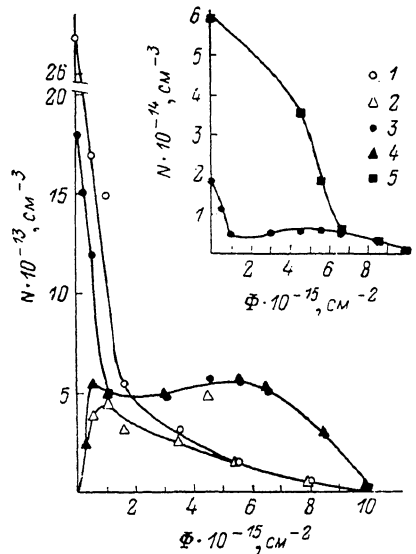
Тип материала	Уровни	T, °C				
		300	350	400	450	500
A	$E_c-0.30$	$4.3 \cdot 10^{13}$	$9.8 \cdot 10^{12}$	$7.8 \cdot 10^{12}$	$6.7 \cdot 10^{12}$	$1.4 \cdot 10^{13}$
	$E_c-0.54$	$4.2 \cdot 10^{13}$	$1.0 \cdot 10^{13}$	$8.0 \cdot 10^{12}$	$8.8 \cdot 10^{12}$	$1.5 \cdot 10^{13}$
B	$E_c-0.30$	$3.2 \cdot 10^{13}$	$1.8 \cdot 10^{13}$	$1.3 \cdot 10^{13}$	$2.2 \cdot 10^{13}$	$5.8 \cdot 10^{13}$
	$E_c-0.54$	$2.7 \cdot 10^{13}$	$1.3 \cdot 10^{13}$	$1.6 \cdot 10^{13}$	$1.5 \cdot 10^{13}$	$5.6 \cdot 10^{13}$

Для материала В дозовая зависимость несколько иная (кривые 3, 4). При дозах $\Phi < 10^{15}$ см⁻² концентрация дефекта с уровнем $E_c-0.54$ эВ уменьшается при одновременном возрастании концентрации дефекта с уровнем $E_c-0.30$ эВ. Установившиеся при дозе $\Phi = 10^{15}$ см⁻² концентрации дефектов практически не меняются до $\Phi \approx 7 \cdot 10^{15}$ см⁻², а затем наблюдается их дальнейший спад. При $\Phi \approx 10^{16}$ см⁻² значения концентраций центров находятся за пределами чувствительности методики. С ростом дозы облучения для материала В наблюдается также уменьшение разницы между полной N_{Π} и измеряемой N_{Au} концентрациями электрически активного золота (рис. 2, кривые 5, 1), которые при дозах $\Phi > 7 \cdot 10^{15}$ см⁻² становятся равными ($N_{\Pi} = N_{Au}$).

Полученные результаты могут быть объяснены на основе взаимодействия компонент пары Френкеля, генерируемых облучением, с примесными атомами золота. В частности, распад электрически активной компоненты твердого раствора золота (уровень $E_c-0.54$ эВ), по-видимому, происходит вследствие вытеснения собственными междоузельными атомами атомов золота из узловых положений в решетке кремния.

Рис. 2. Дозовые зависимости концентрации центров $E_c-0.54$ (1), $E_c-0.30$ эВ (2) для материала типа А и тех же центров (4 и 3 соответственно) для материала типа В.

$T=500$ °C. На вставке — дозовая зависимость полной концентрации электрически активного золота N_{Π} (5).



Характер экспериментальных зависимостей позволяет предположить, что дефектный центр с уровнем $E_c-0.30$ эВ является комплексом, включающим атом золота. Основанием для такого предположения является, во-первых, тот факт, что концентрация дефекта $E_c-0.30$ эВ зависит от содержания электрически активной компоненты твердого раствора золота в исходном материале; во-вторых, дозовая зависимость концентрации этого центра коррелирует с изменениями концентрации электрически активного золота.

Поскольку преимущественное образование дефекта с уровнем $E_c-0.30$ эВ происходит лишь в процессе облучения, можно предположить, что этот дефект представляет собой комплекс атома золота в узле с вакансией. Это соответствует тому, что по мере увеличения концентрации дефекта с уровнем $E_c-0.30$ эВ на начальных этапах облучения и уменьшения концентрации акцепторного уровня золота существенную роль начинает играть взаимодействие дефектов с $E_c-0.30$ эВ с междоузельными атомами (аннигиляция на центрах), что в конечном счете приводит наряду с уменьшением концентрации электрически активного золота к уменьшению концентрации и этого центра с ростом дозы облучения. Вытесненные из узлов атомы золота могут уходить на стоки [6] (на-

пример, дислокации) или образовывать мелкие электрически не активные примесные кластеры [2].

Характер дозовой зависимости для материала типа *B* также объясняется в рамках рассмотренной схемы процессов, если принять во внимание, что в результате радиационно-термических воздействий ($T_{\text{обл.}}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$) происходит переход атомов золота из скоплений в объем кристалла. Дополнительное обогащение объема атомами золота приводит к замедлению процесса снижения концентрации электрически активной компоненты его твердого раствора и обуславливает постоянство концентрации наблюдаемых центров в интервале доз $10^{15} \div 7 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-2}$. Процесс обогащения объема кристалла атомами золота за счет примесных скоплений подтверждается и данными по изменению полной концентрации электрически активного золота N_{II} (рис. 2, кривая 5). Действительно, для обоих центров наблюдается уменьшение концентрации при дозах $\Phi > 7 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-2}$, когда происходит истощение примесных скоплений и полная концентрация электрически активного золота становится равной наблюдаемой.

Уменьшение концентрации электрически активного золота и комплекса с уровнем $E_c-0.30\text{ эВ}$ с ростом температуры облучения (см. таблицу) указывает на возрастание эффективности взаимодействия примесных атомов с компонентами пары Френкеля. Рост концентрации центров при $T_{\text{обл.}}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, по-видимому, связан с увеличением подвижности атомов золота и вероятности их встраивания обратно в решетку. Более значительное возрастание концентрации дефектов при этой температуре для материала типа *B* по сравнению с материалом типа *A*, как уже отмечалось, обусловлено выходом атомов золота из скоплений в объем кристалла. Рассмотренные процессы не противоречиво дополняют результаты исследования состояний примеси золота в облученном германии [9, 10].

Изохронный отжиг образцов $\text{Si}\langle\text{Au}\rangle$, облученных при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, показывает, что начиная с температур, превышающих $T_{\text{обл.}}$, наблюдается рост концентрации электрически активного золота, и при $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ значение его концентрации равно значению в необлученных образцах. При более высоких температурах происходит отжиг акцепторного уровня золота. Комплекс с уровнем $E_c-0.30\text{ эВ}$ отжигается в интервале $650-750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Характерной особенностью термообработок при $T > 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ является введение центра с уровнем $E_c-(0.44 \pm 0.02)\text{ эВ}$. Концентрация этого дефекта приблизительно равна изменению концентрации акцепторного уровня золота. Этот центр по своему энергетическому положению, сечению захвата носителей тока и стадии отжига совпадает с комплексом вакансия—фосфор (E -центр).

Таким образом, при высокотемпературном облучении $\text{Si}\langle\text{Au}\rangle$ в результате взаимодействия компонент пары Френкеля с атомами примеси происходит распад электрически активной компоненты твердого раствора золота и вводится дефект с уровнем $E_c-(0.30 \pm 0.02)\text{ эВ}$; наличие в образцах локальных скоплений из атомов золота приводит к уменьшению скорости распада твердого раствора. Высокотемпературное облучение и последующий отжиг $\text{Si}\langle\text{Au}\rangle$, содержащего локальные скопления золота, позволяют получить более равномерное распределение его по объему кристалла.

Л и т е р а т у р а

- [1] Постников В. С., Кирилов В. И., Капустин Ю. А., Аммер С. А., Козлов Ю. И. // ФТТ. 1978. Т. 20. В. 11. С. 3509—3511.
- [2] Баграев Н. Т., Власенко Л. С., Лебедев А. А. // ЖТФ. 1985. Т. 55. В. 11. С. 2149—2169.
- [3] Баграев Н. Т., Вихнин В. С. // ЖЭТФ. 1984. Т. 59. В. 1. С. 200—212.
- [4] Бадалов А. З. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 5. С. 789—792.
- [5] Masami Morooka, Hajime Tomokage, Najime Kitagawa, Masayuki Yoshida. // Japan. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. N 2. P. 133—136.
- [6] Казаринов Ю. Н., Козловский В. В., Ломасов В. Н., Питкевич М. В. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 9. С. 1577—1581.
- [7] Афонин О. Ф., Козловский В. В., Ломасов В. Н., Пилькевич Л. Я., Питкевич М. В. // ЖТФ. 1979. Т. 49. В. 11. С. 2446—2449.
- [8] Антонова И. В., Васильев А. В., Панов В. И., Шаймеев С. С. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 6. С. 998—1003.
- [9] Бояркина Н. И., Смирнов Л. С., Стась В. Ф. // ФТП. 1975. Т. 9. В. 2. С. 376—378.
- [10] Васильева Е. Д., Емцев В. В., Машовец Т. В. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 1. С. 52—56.