

УДК 621.315.592

Изменение состояния атомов фосфора в решетке кремния при взаимодействии с радиационными дефектами

© В.В. Болотов*, Г.Н. Камаев[†], Л.С. СмирновИнститут физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия* Институт сенсорной микроэлектроники Сибирского отделения Российской академии наук,
644077 Омск, Россия

(Получена 18 сентября 2001 г. Принята к печати 20 сентября 2001 г.)

Исследовано взаимодействие радиационных дефектов с атомами фосфора в кристаллах кремния в условиях различной степени пересыщения по отношению к равновесной концентрации примесей и точечных дефектов при облучении электронами и отжигах. Показано, что при облучении кремния дозовые зависимости изменения концентрации фосфора в узлах (P_s) выходят на участки насыщения. При этом уровень насыщения определяется температурой облучения. Стадии восстановления концентрации P_s при отжигах коррелируют с температурными интервалами диссоциации вакансионных комплексов. Полученные результаты подтверждают наличие двух процессов: 1) взаимодействие атомов легирующей примеси с собственными межузельными атомами кремния и появление межузельных комплексов, т.е. радиационно-стимулированный распад пересыщенного раствора примеси при генерации точечных дефектов и ионизации; 2) растворение межузельной примеси в вакансиях при достаточно высоких температурах, или аннигиляция освобождающихся при отжиге вакансий с межузельными атомами, входящими в состав сложных дефектных комплексов с участием атомов фосфора.

1. Введение

Легирование кристаллов кремния примесью обычно осуществляется при высоких температурах с последующим относительно быстрым охлаждением, что приводит к возникновению пересыщенного твердого раствора. При этом полученные значения концентрации электрически активных примесей превышают их равновесные значения при низких температурах. Степень пересыщения в кремнии может достигать величины 10^4 и более в области температур 20–100°C [1]. Увеличение концентрации примеси приводит к тому, что в сильно легированных полупроводниках, начиная с некоторого уровня легирования, наблюдается несоответствие между количеством введенной в кристалл примеси и концентрацией носителей заряда [2]. Это расхождение может быть вызвано перераспределением примеси между узловыми и межузельными положениями примеси [3], образованием ассоциаций примесных атомов, предвыделений и выделений частиц второй фазы [4–6]. Состояние пересыщенного твердого раствора является термодинамически неустойчивым, и система стремится к равновесному состоянию путем распада пересыщенного твердого раствора. Это многостадийный процесс, явления распада могут ограничиться существованием промежуточных фаз достаточно долгое время, и в полупроводниковых кристаллах (при концентрации примеси меньше максимальной, определяемой кривой ликвидуса) спонтанный распад затруднен [1,7]. Поэтому любые последующие внешние воздействия приводят к изменению электрофизических и структурных параметров легированного кристалла [8–10].

Для того чтобы кристалл перешел в новое равновесное состояние, требуется присутствие подвижных точечных дефектов. Особый интерес представляет изучение релаксационных процессов в исходно неравновесных кристаллах и структурах при генерации точечных дефектов и ионизации в условиях низких температур. Наряду с образованием неравновесных радиационных дефектов, облучение способствует приближению неравновесного кристалла к состоянию термодинамического равновесия [11,12]. В частности, если концентрация примеси выше предела растворимости для данной температуры, то возможно удаление примеси из узлов при облучении с последующим образованием ассоциированных комплексов [11]. Этот процесс можно рассматривать как первый этап распада пересыщенного раствора легирующей примеси в кремнии.

В работах [13,14] нами были проведены исследования по изменению концентрации атомов фосфора и бора в узлах решетки кремния при облучении электронами в температурном диапазоне $T_{ит} = 20–700^\circ\text{C}$. Анализ результатов для температур облучения ниже и выше температуры диссоциации вакансионных комплексов с легирующей примесью, анализ данных по облучению кремния с различным содержанием углерода и кислорода и восстановлению концентрации примеси в узлах при отжигах позволили сделать вывод об эффективном взаимодействии атомов фосфора и бора с межузельными атомами кремния во всем исследованном температурном интервале.

В настоящей работе представлены результаты исследований по взаимодействию радиационных дефектов с атомами фосфора в кристаллах кремния в условиях различной степени пересыщения по отношению к равновесной концентрации примесей и точечных дефектов.

[†] E-mail: kamaev@isp.nsc.ru

2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились на легированном фосфором кремнии с удельным сопротивлением $\rho \approx (0.15-1) \text{ Ом} \cdot \text{см}$, с различным содержанием кислорода и углерода. Облучение проводилось на импульсном ускорителе "Микротрон" электронами с энергией $E = 3.5 \text{ МэВ}$. Концентрация атомов фосфора в узлах после облучения и отжига определялась из измерений инфракрасного (ИК) поглощения на электронных переходах $1s-2p$, $m = \pm 1$ в водородоподобной серии, обусловленной мелкими уровнями узлового фосфора, при $k = 318 \text{ см}^{-1}$ [15]. Температура измерения составляла 78 К . Расчет концентрации атомов фосфора в узлах (N_P) проводился по формуле

$$N_P = \sigma S / f_e, \quad (1)$$

где f_e — функция заполнения уровня фосфора электронами при 78 К , рассчитанная на основе холловских измерений; S (в см^{-2}) — площадь под полосой поглощения, определяемая в результате пересчета спектров ИК пропускания в спектры поглощения; σ (в см^{-1}) — калибровочный множитель, вычисленный из экспериментальных данных ряда измерений исходных (до облучения) образцов.

Поскольку в исходных образцах при комнатной температуре мелкие донорные уровни атомов фосфора полностью ионизованы, концентрация свободных носителей n_k равна концентрации примеси фосфора в узлах N_P :

$$n_k = N_P. \quad (2)$$

Тогда с учетом (1) получим

$$\sigma = k_k f_e / S. \quad (3)$$

Величина калибровочного множителя σ , рассчитанная по (3), оказалась равной $3.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-1}$.

Перед оптическими измерениями образцы подвергались стандартному травлению в растворе СР-4А. Омические контакты для электрофизических измерений изготавливались путем введения золота в электрическом разряде.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости концентрации атомов фосфора в узлах решетки кремния N_P от дозы облучения Φ . Как видно из приведенных данных, в процессе облучения идет уменьшение концентрации атомов фосфора в узлах с выходом дозовых зависимостей на участки насыщения. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что насыщение происходит на одном и том же уровне как для материала КЭФ-0.5, так и для КЭФ-0.15 с исходной концентрацией атомов фосфора в узлах $\sim 1.6 \cdot 10^{16}$ и $\sim 4.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно.

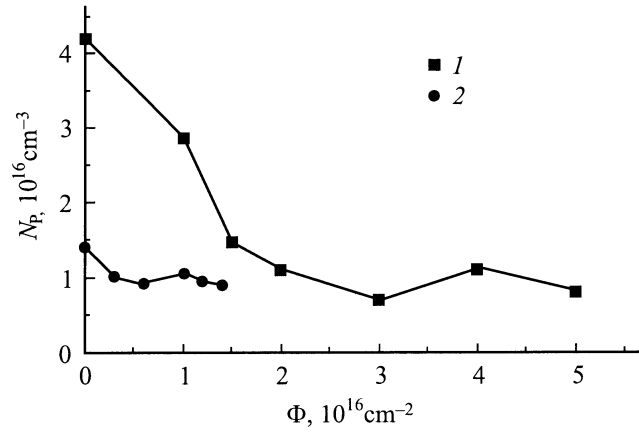
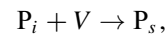
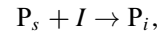


Рис. 1. Дозовые зависимости изменения концентрации атомов фосфора в узлах. 1 — КЭФ-0.15, 2 — КЭФ-0.5, $T_{\text{итр}} = 20^\circ \text{C}$.

Аналогичный эффект мы наблюдали в работе [14] при облучении кремния ($N_P \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) в температурном интервале $T_{\text{итр}} = 20-500^\circ \text{C}$, когда при $T_{\text{итр}} > 300^\circ \text{C}$ дозовые зависимости также выходили на участки насыщения. При этом количество удаленного из узлов фосфора уменьшалось с ростом температуры. Все это свидетельствует о достижении стационарных концентраций легирующей примеси в узловом (P_s) и межузельном (P_i) состоянии для данных условий облучения. Действительно, поскольку количество примеси, оставшейся в межузельном положении, зависит от темпа двух реакций — выхода атомов примеси в межузельное положение (I) и обратного растворения их в вакансиях (V),



изменение соотношения числа свободных I и V в ту или иную сторону при температурах облучения, когда концентрация равновесных I и V еще низка, должно существенно влиять на результирующую концентрацию примеси в межузельном положении.

На рис. 2 представлены результаты по восстановлению концентрации атомов фосфора в узлах и свободных носителей заряда при изохронных отжигах после облучения дозой $\Phi = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при 20°C кремния, полученного методом зонной плавки. Приведены зависимости $f(T_{\text{анн}})$, $f = (n_0 - n_{\text{анн}}) / (n_0 - n_{\text{итр}})$ — невосстановленная часть концентрации после отжига, n_0 — концентрация до облучения, $n_{\text{итр}}$ — концентрация после облучения, $n_{\text{анн}}$ — концентрация после отжига. Как видно из рисунка, наблюдаются две ярко выраженные стадии восстановления атомов фосфора в узлах: в области температур отжига $T_{\text{анн}} = 80-110$ и $130-170^\circ \text{C}$. Стадии восстановления P_s коррелируют с восстановлением концентрации свободных носителей заряда, измеренной при комнатной температуре. На первой стадии восстанавливается около 20% свободных носителей заряда и 40% фосфора в узлах, что

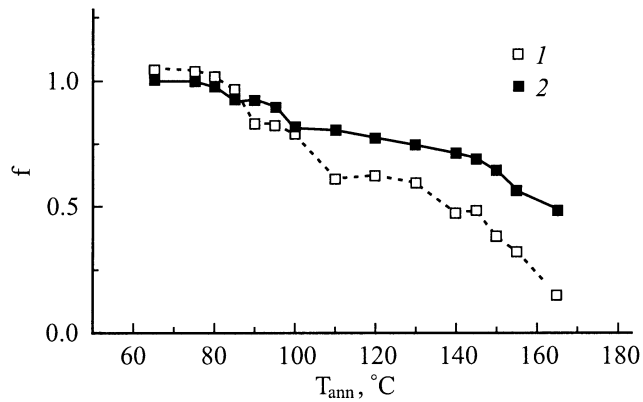


Рис. 2. Восстановление концентрации атомов фосфора в узлах (1) и электронах (2) при отжигах после облучения. Материал БКЭФ-1; $T_{\text{irr}} = 20^\circ\text{C}$, время отжига 15 мин.

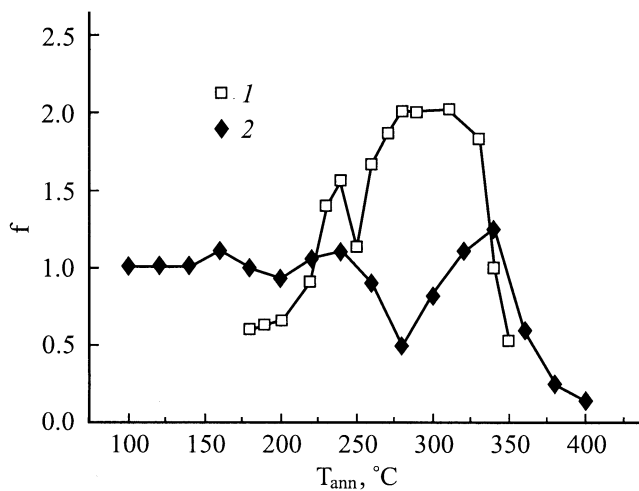


Рис. 3. Восстановление концентрации электронов и атомов фосфора в узлах при отжигах после облучения. Материал КЭФ-1; время отжига 15 мин. $T_{\text{irr}}, ^\circ\text{C}$: 1 — 180, 2 — 20.

составляет $\sim 7 \cdot 10^{14}$ и $\sim 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ соответственно, а на второй стадии $\sim 1.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ носителей заряда и $\sim 1.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ атомов фосфора.

Как было показано в работе [13], в кремнии, полученном методом зонной плавки, изменение концентрации P_s при облучении высокоэнергетичными электронами почти в 2 раза превышает концентрацию образующихся E -центров, которые являются доминирующими среди остальных известных вакансионных комплексов. Был сделан вывод, что восстановление концентрации атомов фосфора в узлах в бескислородном материале определяется не только диссоциацией E -центров, но и освобождением атомов фосфора из иных комплексов. Если вторая стадия совпадает с температурным интервалом, где отжигаются E -центры, то на первой стадии может происходить отжиг более сложных дефектов. Согласно данным работы [16], отжиг радиационных изменений

времени жизни неосновных носителей заряда в образцах кремния, полученного методом зонной плавки, происходит также в две стадии. Помимо глубоких E -центров, при больших уровнях инжекции в рекомбинации проявляются более мелкие уровни. Образование таких дефектов коррелирует с величиной концентрации атомов фосфора в образцах и, возможно, именно эти дефекты ответственны за первую стадию отжига.

На рис. 3 представлены результаты по восстановлению атомов фосфора в узлах при изохронных отжигах кремния, выращенного методом Чохральского, после облучения при температурах 20 и 180°C . После облучения при $T_{\text{irr}} = 20^\circ\text{C}$ наблюдаются: небольшая стадия восстановления концентрации атомов фосфора в узлах в области $T_{\text{ann}} = 180^\circ\text{C}$, ярко выраженная стадия отжига при $T_{\text{ann}} = 260^\circ\text{C}$, стадия обратного отжига в районе $T_{\text{ann}} = 320^\circ\text{C}$ и окончательное восстановление P_s в области температур 340– 380°C . Стадии отжига при $T_{\text{ann}} = 180, 260, 320^\circ\text{C}$ коррелируют со стадиями отжига вакансионных дефектов в кремнии: E -центров, дивакансий и A -центров соответственно. После облучения при $T_{\text{irr}} = 180^\circ\text{C}$ с ростом температуры отжига наблюдается образование новых дефектных комплексов с участием атомов фосфора. Максимум увеличения концентрации дефектов соответствует температуре отжига $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$. При температурах отжига выше 320°C происходит практически полное восстановление атомов фосфора в узлах.

Экспериментальные данные по восстановлению концентрации атомов фосфора в узлах при изохронном отжиге кислородсодержащего материала показывают, что доля E -центров в изменении концентрации атомов фосфора в узлах незначительна в сравнении с кремнием, полученным зонной плавкой. Это согласуется с данными спектроскопии глубоких уровней — концентрация образующихся E -центров на порядок ниже изменения концентрации легирующей примеси фосфора [13]. Стадия обратного отжига на кривых восстановления концентрации атомов фосфора в узлах после облучения при $T_{\text{irr}} = 180^\circ\text{C}$, вероятно, является следствием освобождения межузельных атомов кремния с мест их закрепления в результате диссоциации. На это указывает растянутый характер стадии отжига, занимающий интервал от 200 до 300°C .

Экспериментальные результаты по восстановлению концентрации узлового фосфора при изохронных отжигах после облучения при $T_{\text{irr}} = 20^\circ\text{C}$ показали, что основная стадия находится в области температур $T_{\text{ann}} = 340\text{--}360^\circ\text{C}$ для кремния, выращенного по методу Чохральского, и $100\text{--}180^\circ\text{C}$ для кремния, выращенного по методу зонной плавки. Следует заметить, что восстановление атомов фосфора в узлах связано с областями температур, где отжигаются основные вакансионные комплексы (A -центры для тигельного и E -центры для зонного кремния). В результате распада вакансионных комплексов концентрация свободных вакансий повышается по отношению к стационарной. Это приводит к

доминированию реакций типа (2) и взаимодействию вакансий с межузельными комплексами, в состав которых входят атомы фосфора. Появление избыточной концентрации подвижных межузельных дефектов вызывает рост темпа реакций по типу (1), что проявляется как стадия обратного отжига на кривых восстановления концентрации атомов фосфора в узлах.

Таким образом, полученные результаты можно интерпретировать исходя из наличия двух процессов: 1) взаимодействие атомов легирующей примеси с собственными межузельными атомами кремния и появление межузельных комплексов, содержащих легирующую примесь, т.е. радиационно-стимулированный распад пересыщенного раствора примеси при генерации точечных дефектов и ионизации в условиях низких температур (стадия образования ассоциированных комплексов [1,7]); 2) растворение межузельной примеси в вакансиях при достаточно высоких температурах, или аннигиляция освобождающихся при отжиге вакансий с межузельными атомами, входящими в состав дефектных комплексов с атомами фосфора.

Список литературы

- [1] В.И. Фистуль. *Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов* (М., Металлургия, 1977).
- [2] С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. *Материаловедение полупроводников и диэлектриков* (М., Металлургия, 1988).
- [3] В.П. Шаповалов, В.А. Городкин. ФТП, **25**, 614 (1983).
- [4] R.O. Schwenker, E.S. Pan, R.F. Lever. *J. Appl. Phys.*, **42**, 3195 (1971).
- [5] M.L. Joshi, S. Dash. *IBM J.*, **5**, 271 (1967).
- [6] R.J. Jaccordine. *J. Appl. Phys.*, **39**, 3105 (1968).
- [7] С.В. Булярский, В.И. Фистуль. *Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках* (М., Наука, 1997).
- [8] Р.М. Баязитов, В.Е. Борисенко, Д.А. Коновалов, И.Б. Хайбуллин, С.Г. Юдин. ФТП, **21**, 1505 (1987).
- [9] В.И. Ободников, Е.Г. Тишковский. ФТП, **32**, 417 (1998).
- [10] J. Xia, T. Saito, R. Kim, T. Aoki, Y. Kamakura, K. Taniguchi. *Japan. J. Appl. Phys.*, **38**, 2319 (1999).
- [11] Л.С. Смирнов, В.В. Болотов, А.В. Васильев. ФТП, **13**, 1443 (1979).
- [12] В.В. Болотов, В.А. Коротченко, А.П. Мамонтов, А.В. Ржанов, Л.С. Смирнов, С.С. Шаймеев. ФТП, **14**, 2257 (1980).
- [13] В.В. Болотов, Г.Н. Камаев, Л.С. Смирнов. ФТП, **22**, 210 (1988).
- [14] В.Д. Ахметов, В.В. Болотов, Г.Н. Камаев, Л.С. Смирнов. ФТП, **24**, 72 (1990).
- [15] A.K. Ramdas, S. Rodrigues. *Rep. Progr. Phys.*, **44**, 1297 (1981).
- [16] И.Д. Конозенко, А.К. Семенюк, В.И. Хиврич. *Радиационные эффекты в кремнии* (Киев, Наук. думка, 1974).

Редактор Л.В. Шаронова

Disturbance of phosphorus atom positions due to interaction with radiation-induced point defects in a silicon lattice

V.V. Bolotov*, G.N. Kataev, L.S. Smirnov

Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

* Institute of Sensor Microelectronics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
644077 Omsk, Russia