

Изменение условий собирания примесей после долговременных отжига

© Ю.А. Быковский[¶], Г.М. Воронкова[¶], В.В. Григорьев, В.В. Зуев, А.В. Зуев, А.Д. Кириухин, В.И. Чмырев*, С.А. Щербаков[†]

Московский государственный инженерно-физический институт (Технический университет),
115409 Москва, Россия

* Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
117907 Москва, Россия

[†] Институт микропроцессорных вычислительных систем Российской академии наук,
117872 Москва, Россия

(Получена 21 ноября 2001 г. Принята к печати 18 декабря 2001 г.)

Экспериментально показано изменение условий собирания примесей после долговременных отжига, предшествующих диффузии примесных атомов. В качестве метки этих изменений используется золото в акцепторном состоянии, влияющее на величину удельного сопротивления и время релаксации фотопроводимости.

1. Распределение силовых („упругих“) полей в реальном кристалле, обусловленное дефектами различного происхождения, должно заметно влиять на перемещение атомов примесей при различных термообработках и при внешней прямой („*in-diffusion*“) диффузии. На этом основано, в частности, внутреннее геттерирование, т. е. собирание примесей „загрязнения“ на соответствующих образованиях, в качестве которых могут выступать кислородные осадки, при специально подобранных режимах термообработки [1]. Создание специальных полей происходит и при внешнем геттерировании, когда на поверхности материала есть какие-либо нарушения, например микропоры [2]. Ясно, что силовые поля могут быть как статическими, так и динамическими, меняющимися со временем из-за изменения со временем распределения дефектов; в частности, вакансий, межузельных атомов — их концентрации и их потоков.

В данной работе экспериментально показано, как сильно изменяется внутреннее состояние реального кристалла кремния при долговременной циклической термообработке, предшествующей внешней прямой диффузии золота. Наблюдение сделано с использованием хорошо проявляющегося признака вхождения золота в кремний, обусловленного связыванием свободных электронов в примесном глубоком акцепторном состоянии, что выражается в увеличении удельного сопротивления ρ и уменьшении времени релаксации фотопроводимости τ .

2. Использовали для исследований электронный кремний, выращенный по методу Чохральского, с $\rho \cong 6-7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и $\tau \approx 110-120 \text{ мкс}$. Время релаксации τ определяли „бесконтактным“ методом по изменению со временем отраженной мощности микроволнового поля, отслеживающей временное изменение неравновесной фотопроводимости, возбужденной в материале с помощью импульсного лазерного излучения на $\lambda = 1.06 \text{ мкм}$ [3]. Содержание кислорода на

уровне 10^{18} см^{-3} . Перед проведением процессов и после термообработки материал подвергался механической и химической обработке по хорошо известной схеме. Образцы были в виде пластинок различной формы толщиной $\approx 0.15 \text{ см}$. Высокотемпературные процессы проводили при непрерывной откачке в вакууме 0.1 Па в кварцевой трубе, предварительно отожженной при 1100°C в течение нескольких часов.

Предварительная термообработка (ПТО) образцов происходила циклически в течение 50 ч с термически напыленным слоем вольфрама при температуре отжига 950°C . Набор времен $\approx 5 \text{ ч}$ в сутки с последующим медленным охлаждением с печью.

После ПТО ρ образцов с точностью до измерений четырехзондовым методом осталось на уровне сопротивления исходного материала, τ упало на 2 порядка и стало на уровне $\approx 1 \text{ мкс}$. Таким образом, после ПТО образовались дополнительные, в сравнении с исходным материалом, каналы рекомбинации, которые могут быть обеспечены глубокими уровнями дефектов с соответствующей концентрацией. На роль таких дефектов могут претендовать кислородные осадки, обладающие системой энергетических уровней, распределенных в запрещенной зоне кремния [1].

Затем на образцы исходного кремния и прошедшие ПТО термически напылялось золото до появления видимой пленки [4]. После проводилась его диффузия при 950°C в течение 1–7 ч. Послойным стравливанием доходили до области с постоянным значением удельного сопротивления, толщина стравленной области могла составлять 100–150 мкм. Для выявления различий внутренних состояний материала до ПТО и после ПТО, после диффузии золота проводили два способа охлаждения: закалку в масло и медленное охлаждение ($1^\circ/\text{мин}$ или с печью).

3. На рис. 1, 2 представлены основные результаты экспериментов. Самое главное — отличие, которое наблюдается в значениях величины ρ от способа

[¶] E-mail: Solid@server25.mephi.ru

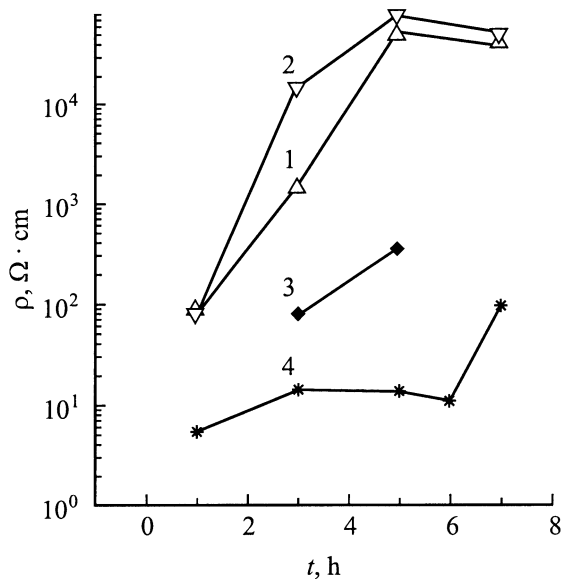


Рис. 1. Зависимость величины удельного сопротивления ρ от времени t двухсторонней диффузии золота при 950°C : 1 — ПТО: 950°C , 50 ч; медленное охлаждение (МО); 2 — ПТО: 950°C , 50 ч; (закалка после диффузии золота); 3 — диффузия в исходный (контрольный) образец; (МО); 4 — диффузия в исходный (контрольный) образец (с закалкой в масле). Величина удельного сопротивления до диффузии золота после ПТО: 950° , 50 ч ($\rho \cong 5.6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$); исходный ($\rho \cong 6-7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$).

охлаждения для образцов, прошедших предварительную термообработку и без нее: в образцах, прошедших ПТО, после диффузии золота величина ρ одинаково выросла, как после закалки, так и после медленного охлаждения; без ПТО только после закалки ρ заметно выше, чем после медленного охлаждения. При этом важно то, что в образцах с ПТО, предшествующем диффузии золота, ρ выросло при медленном охлаждении больше, чем при закалке после диффузии золота в исходный материал, т. е. в первом случае концентрация золота в акцепторном состоянии больше, чем во втором.

Помимо близости величин ρ наблюдается близость времен релаксации фотопроводимости для материалов, прошедших ПТО с последующей диффузией золота после разных способов охлаждения (рис. 2). В материале после ПТО время релаксации систематически ниже, чем в материале с ПТО и последующей диффузией золота.

4. Наиболее логичный вывод, который вытекает из экспериментальных данных, следующий: после ПТО кристалл стал более однородным по силовым полям, влияющим на перемещение примесей, в данном случае — пробного атома золота. В самом деле, при медленном охлаждении в исходном образце золото под действием внутренних полей (статических, динамических или потоков дефектов) переместилось к местам, где оно электрически неактивно. За время проведения закалки оно не успевает переместиться к этим местам. После

проведения ПТО в течение времен (50 ч), превышающих время последующей диффузии золота примерно на порядок, процессы установления системы при 950°C по различным дефектам в основном закончились, т. е. последующая диффузия золота протекает в сформированных и более однородных в среднем внутренних силовых полях кристалла: при медленном охлаждении атомы золота остаются на тех же местах, где они были при высокой температуре. Другими словами, даже за большое время медленного охлаждения атомы акцепторного золота, судя по ρ , не побуждаются к направленному движению к местам электрической неактивности ни статическими, ни динамическими внутренними полями в кристаллах после ПТО. На это же указывает и близость времен релаксации фотопроводимости и их одинаковое уменьшение со временем проведения диффузии (рис. 2), т. е. с ростом концентрации акцепторного золота. Большая, чем для исходных, величина ρ образцов с ПТО и последующей диффузией золота после закалки соответствует большей концентрации золота в акцепторном состоянии, которая могла образоваться из-за влияния на растворимость и коэффициент диффузии золота систем дефектов, различных по форме, составу, концентрации, силовым, окружающим дефекты, полям в исходном материале и материале после ПТО [5].

Большее значение τ после диффузии золота в материал с ПТО в сравнении с материалом, прошедшим только ПТО, говорит о частичной нейтрализации золотом рекомбинационных каналов, образовавшихся после ПТО. Это тем более вероятно, что упомянутые каналы могли

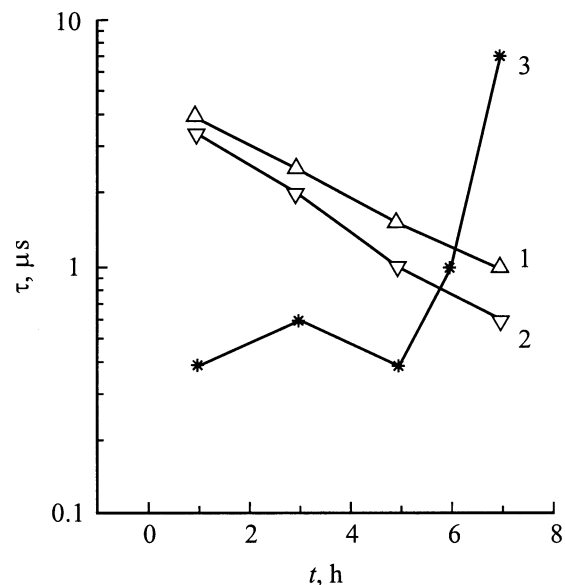


Рис. 2. Зависимость постоянной времени релаксации фотопроводимости τ от времени t двухсторонней диффузии золота при 950°C : 1 — ПТО: 950°C , 50 ч; (МО); 2 — ПТО: 950°C , 50 ч; (закалка после диффузии золота); 3 — диффузия в исходный (контрольный) образец; (МО). Величина τ до диффузии золота после ПТО: 950° , 50 ч ($\rho \cong 5.6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$); $\tau \cong 0.6 \text{ мкс}$.

быть донорами [1], электрон с которых, связавшись на глубоком акцепторном уровне золота, обеспечил кулоновское притяжение примесей с изменением характеристики рекомбинационного процесса. О различном изменении характера рекомбинации в зависимости от состояния кристалла перед диффузией золота говорят также данные о меньшем значении τ в исходном кремнии после диффузии золота, чем после диффузии его после ПТО. И это несмотря на то, что, судя по величине ρ , в последнем случае концентрация золота в акцепторном состоянии больше, чем в первом. Однако, это наблюдается только при временах диффузии 1, 3, 5 ч (см. рис. 2), при больших (6, 7 ч) — времена релаксации сравниваются и даже становятся больше, чем в исходном кремнии при времени диффузии 7 ч; соответственно и удельное сопротивление при этих временах подрастает (рис. 1). Заметим, что из величин ρ и τ после диффузии золота в исходный материал с медленным охлаждением следует, что хотя концентрация акцепторного золота меньше или немного больше концентрации свободных носителей в зоне исходного материала, что видно по небольшому увеличению ρ , но она достаточно велика, чтобы уменьшить τ от сотен микросекунд до единиц и долей микросекунд.

5. Таким образом, проведенное исследование с использованием высокотемпературной диффузии золота в качестве пробного процесса с быстрым и медленными охлаждениями показало, насколько существенно изменилось внутреннее состояние кристалла кремния по распределению внутренних силовых полей (динамических и статических), обусловленных дефектами, после долговременной ПТО при тех же температурах, при которых проводилась последующая диффузия золота. Нам представляется, что это первое системное исследование, проведенное с использованием отмеченного сочетания условий опытов по величине температуры и по соотношению длительности процессов термообработки и диффузии. Помимо сведений об изменении внутренних полей, проведенные нами опыты могут быть использованы при планировании реализации тех или иных состояний вводимых при диффузии примесей, обусловленных взаимодействием с определенными локальными полями других примесей или дефектов и приводящих к проявлению различных особенностей в макроскопических характеристиках [6,7].

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-01-00854).

Список литературы

- [1] J.M.Hwang, D.K. Schroder. *J. Appl. Phys.*, **59**, 2476 (1986).
- [2] V. Raineri, P.G. Fallica, G. Percolla, A. Battaglia, M. Barbagallo, S.U. Campisano. *J. Appl. Phys.*, **78**, 3727 (1995).
- [3] Ю.А. Быковский, В.В. Зуев, А.Д. Кириухин, К.В. Колосов, С.И. Расмагин. *ЖТФ*. **69** (4), 54 (1999).

- [4] W. Lerch, N.A. Stolwijk. *J. Appl. Phys.*, **83**, 1312 (1998).
- [5] J.S. Kang, D.K. Schroder. *J. Appl. Phys.*, **65**, 2974 (1989).
- [6] Ю.А. Быковский, В.В. Зуев, А.Д. Кириухин, Э.А. Манькин. *Письма ЖТФ*, **9** (6), 9 (1983).
- [7] А.Г. Никитин, В.В. Зуев. *ФТП*, **27**, 1211 (1993).

Редактор Л.В. Беляков

The change of gettering impurities after long-time annealing

Yu.A. Bykovsky, G.M. Voronkova, V.V. Grigoriev, A.V. Zuev, V.V. Zyev, A.D. Kiryukhin, V.I. Chmyrev*, S.A. Shcherbakov†

Moscow State Engineering Physics Institute
(Technical University);
Solid State Department;
115409 Moscow, Russia

* Kurnakov Institute
of General and Inorganic Chemistry,
Russian Academy of Science,
117907 Moscow, Russia

† Institute of microprocessor computer system,
Russian Academy of Science,
117872 Moscow, Russia

Abstract It has been shown experimentally that there is a change in impurity clustering after long-term annealing preceding the in-diffusion of impurities. As the mark of these changes an acceptor gold was used, which determined the resistivity and photoconductance decay time.