

# Идентификация медных и медь–водородных комплексов в кремнии

© Н.А. Ярыкин<sup>†</sup>, J. Weber\*

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов  
Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Россия  
\* Technische Universität Dresden,  
01062 Dresden, Germany

(Получена 17 июля 2012 г. Принята к печати 17 июля 2012 г.)

Методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней в работе изучаются центры, которые формируются в кремнии в результате взаимодействия между примесью меди в положении замещения  $\text{Cu}_s$  и подвижными вблизи комнатных температур частицами: межузельными атомами меди  $\text{Cu}_i$  или водорода Н. Установлено, что известный фотолюминесцентный центр, включающий четыре атома меди, образуется на основе атома меди в положении замещения путем последовательного присоединения  $\text{Cu}_i$ . Оба промежуточных комплекса ( $\text{Cu}_s - \text{Cu}_i$  и  $\text{Cu}_s - 2\text{Cu}_i$ ) идентифицированы по их глубоким уровням в нижней половине запрещенной зоны. Обнаружено, что  $\text{Cu}_s$  образует комплексы с одним, двумя, и тремя атомами водорода, причем  $\text{Cu}_s - \text{H}$  и  $\text{Cu}_s - 2\text{H}$  являются электрически активными. Отмечается, что присоединение водорода или меди сходным образом влияет на структуру глубоких уровней  $\text{Cu}_s$ .

## 1. Введение

Примесь меди в кремнии привлекает внимание исследователей в течение многих лет. Такой интерес обусловлен как академическим интересом к необычным свойствам этого представителя  $3d$  переходных металлов, так и практической важностью. Последняя определяется тем обстоятельством, что медь легко преципитирует, формируя электрически активные центры, которые ухудшают параметры микроэлектронных приборов. Чтобы избежать нежелательной преципитации, необходимо понимать, в частности, процесс образования зародышей. Однако до настоящего времени достаточно хорошо изучены свойства только изолированных атомов меди в кремнии (межузельных  $\text{Cu}_i$  и в положении замещения  $\text{Cu}_s$ ), тогда как надежная идентификация отсутствует для большинства даже простейших агрегатов меди.

Показательным примером является известный центр (называемый в дальнейшем  $\text{Cu}_{\text{PL}}$ ), который определяет полосу фотолюминесценции с бесфононной линией 1.014 эВ [1]. Вследствие приблизительно квадратичной зависимости от концентрации меди и тригональной симметрии центр  $\text{Cu}_{\text{PL}}$  был связан с парой  $\text{Cu}_s - \text{Cu}_i$  [2]. Однако эта устоявшаяся идентификация была опровергнута в работах по фотолюминесценции с высоким разрешением в моноизотопных кристаллах  $^{28}\text{Si}$  [3,4]. Картина расщепления линий из-за различных комбинаций изотопов  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  свидетельствует, что центр  $\text{Cu}_{\text{PL}}$  включает в свой состав 4 атома меди. Этот результат немедленно ставит задачу об обнаружении и определении электрической и оптической активности промежуточных комплексов, содержащих 2 и 3 атома меди. Этот вопрос рассматривается в разд. 2.1 данной работы.

Недавний теоретический анализ [5] показал, что наиболее вероятной структурой комплекса  $\text{Cu}_{\text{PL}}$  является атом меди в положении замещения, декорированный тремя межузельными атомами меди ( $\text{Cu}_s - 3\text{Cu}_i$ ). Такая точка зрения позволяет провести аналогию между центром  $\text{Cu}_{\text{PL}}$  и комплексами переходных металлов с водородом  $\text{TM}-\text{H}_n$  (см. обзор [6]). Действительно,  $\text{Cu}_i$  и  $\text{H}_{\text{BC}}$  (bond-centered водород) являются положительно заряженными в кристаллах кремния  $p$ -типа, обладают высокой подвижностью и сходным образом реагируют с мелкими акцепторами [7,8]. Кристаллы, легированные медью, предоставляют уникальную возможность сравнить свойства комплексов, сформированных обеими упомянутыми выше подвижными частицами. Формирование комплексов медь–водород изучается в разд. 2.2.

## 2. Результаты и обсуждение

### 2.1. Центры $\text{Cu}_s - n\text{Cu}_i$ ( $n = 1-3$ )

Электрические свойства  $\text{Cu}_s$  хорошо известны. Этот центр вносит в нижнюю половину запрещенной зоны два уровня: донорный  $\text{Cu}_s^D = E_v + 0.22$  эВ и акцепторный  $\text{Cu}_s^A = E_v + 0.43$  эВ [9–11]. Комплекс  $\text{Cu}_s - 3\text{Cu}_i$  отождествляется с центром  $\text{Cu}_{\text{PL}}$ , который обладает донорным уровнем  $E_v + 0.1$  эВ [9,10,12]. Основной задачей, решаемой в данном разделе, является поиск промежуточных комплексов, включающих два ( $\text{Cu}_s - \text{Cu}_i$ ) и три ( $\text{Cu}_s - 2\text{Cu}_i$ ) атома меди. Поскольку формирование комплекса  $\text{Cu}_{\text{PL}}$  путем одновременного присоединения трех частиц  $\text{Cu}_i$  к атому  $\text{Cu}_s$  представляется невероятным, существование промежуточных комплексов, вообще говоря, не вызывает сомнений. Однако идентификация промежуточных комплексов необходима для изучения их стабильности, а также электрических и оптических свойств.

<sup>†</sup> E-mail: NAY@iptm.ru

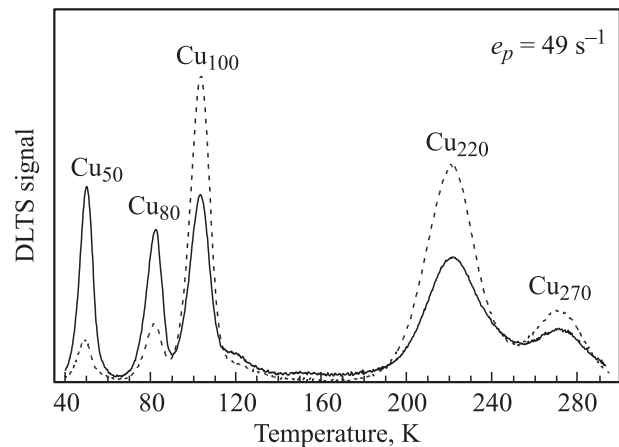
Подход, использованный в данной работе, заключается в подробном изучении концентрационных профилей центров с глубокими уровнями, возникающих в процессе трансформации  $\text{Cu}_s \rightarrow \text{Cu}_{PL}$  под воздействием потока частиц  $\text{Cu}_i$  при комнатной температуре. Возможность такого преобразования была продемонстрирована в работе [13], в которой подвижные атомы меди вводились в процессе химического травления в загрязненной медью растворе. В данном исследовании, однако, в большинстве экспериментов медь вводилась в образцы из загрязненной суспензии при химико-механической полировке (chemomechanical polishing, CMP). Такая обработка эффективно вводит межзерельную медь, что было показано путем наблюдения пассивации мелких акцепторов (A) вследствие формирования электрически неактивных пар  $\text{Cu}_i-A$  [8,14].

Исходным материалом служили пластины бестигельного кремния, легированные медью в процессе роста (более подробно см. [15]). Перед дальнейшими обработками (химическое травление или CMP) кристаллы отжигались при температуре  $350^\circ\text{C}$  в течение 30 мин для удаления всех связанных с медью электрически активных центров, за исключением  $\text{Cu}_s$ . Концентрации бора и меди в положении замещения составляли в таких кристаллах соответственно  $1.1 \cdot 10^{15}$  и  $7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

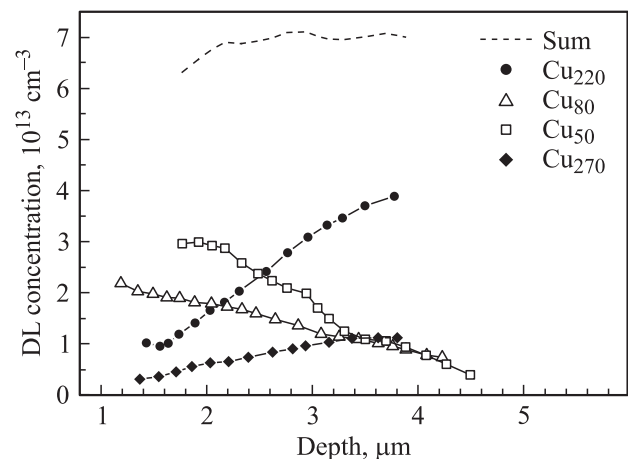
Измерения проведены методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) на диодах Шоттки, изготовленных вакуумным напылением алюминия. Наряду со стандартным подходом (свертка измеренной релаксации емкости с корреляционной функцией) использовалась также методика Laplace-DLTS (разложение релаксации на составляющие ее экспоненциальные компоненты) [16].

Типичные спектры DLTS, измеренные на образцах, подвергнутых химико-механической полировке, показаны на рис. 1. Пять пиков с максимальной амплитудой обозначены  $\text{Cu}_x$ , где нижний индекс приблизительно указывает на температуру соответствующего пика при стандартных условиях измерения. Пики  $\text{Cu}_{100}$  и  $\text{Cu}_{220}$  связаны с донорным и акцепторным уровнями меди в положении замещения [9–11,15]. Заметная разница в амплитуде этих сигналов обусловлена сложной структурой пика  $\text{Cu}_{100}$ . Было предположено [15], что центр, определяющий уровень  $\text{Cu}_{270}$ , обладает еще одним уровнем, который близок к  $\text{Cu}_s^D$ . Используя Laplace-DLTS, нам удалось разложить пик  $\text{Cu}_{100}$  на два:  $\text{Cu}_{102}$  и  $\text{Cu}_{103}$ , причем их концентрационные профили по глубине оказались совпадающими с профилями для  $\text{Cu}_{270}$  и  $\text{Cu}_{220}$  соответственно. Таким образом, подтверждено существование центра  $\text{Cu}_{102}/\text{Cu}_{270}$ , формирующегося за счет  $\text{Cu}_s$ .

$\text{Cu}_{50}$  определяется донорным уровнем фотолуминесцентного центра  $\text{Cu}_{PL}$  [12]. Пик  $\text{Cu}_{80}$ , по-видимому, идентичен сигналу  $\text{Cu}^*$ , обнаруженному в дислокационных кристаллах кремния с медью и в образцах, имплантированных медью, и который был предположительно связан с метастабильной конфигурацией пары  $\text{Cu}_s-\text{Cu}_i$  [13].



**Рис. 1.** Кривые DLTS легированного медью кристалла кремния после химико-механической полировки в течение 3 мин. В соответствии с выбранными смещением и амплитудой заполняющего импульса сигналы, представленные сплошной и штриховой линиями, измерены соответственно на глубинах 1.5–2.3 и 3.4–4.3 мкм. Скорость эмиссии дырок в максимуме пиков  $49 \text{ с}^{-1}$ .



**Рис. 2.** Концентрационные профили центров, выявленных на рис. 1. Штриховая линия показывает суммарную концентрацию всех четырех комплексов.

На рис. 2 показаны концентрационные профили  $\text{Cu}_x$  центров после CMP. Видно, что  $\text{Cu}_s$  ( $\text{Cu}_{220}$ ) практически отсутствует вблизи полированной поверхности, но ее концентрация растет в глубь кристалла. Уровень  $\text{Cu}_{270}$  проявляет максимум на глубине около 4 мкм, в то время как уровни  $\text{Cu}_{50}$  и  $\text{Cu}_{80}$  наблюдаются в максимальной концентрации вблизи поверхности и исчезают на глубине  $\sim 5$  мкм. Такое поведение указывает, что все центры (за исключением  $\text{Cu}_s$ ) образуются в результате обработки поверхности (CMP). Ключевой результат состоит в том, что суммарная концентрация всех четырех центров является с высокой точностью постоянной по глубине и равной исходной концентрации  $\text{Cu}_s$  (рис. 2). Это ясно показывает, что каждый из этих центров содер-

жит один атом  $\text{Cu}_s$ . Поэтому можно предположить, что обнаруженные четыре центра представляют собой всю цепочку трансформации  $\text{Cu}_s$  в фотолуминесцентный  $\text{Cu}_{\text{PL}}$  центр.

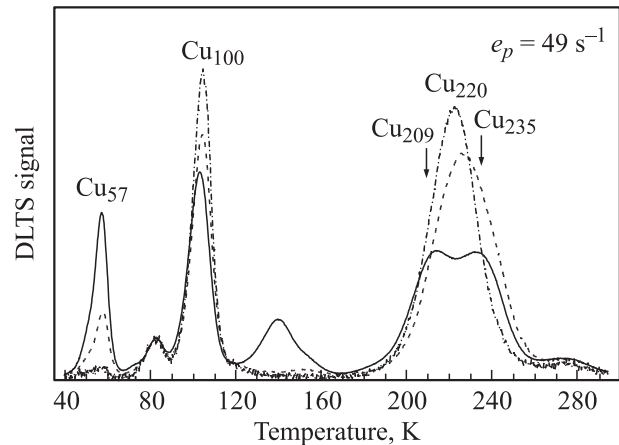
Дальнейшие исследования показали, что спектры DLTS легированных медью кристаллов зависят от вида и длительности обработки. Так, в химически травленных образцах в дополнение к  $\text{Cu}_s$  наблюдался только центр  $\text{Cu}_{102}/\text{Cu}_{270}$  (аналогично работе [15]). Пики  $\text{Cu}_{50}$  и  $\text{Cu}_{80}$  появлялись только после СМР, причем их максимальная концентрация всегда наблюдается на меньшей глубине, чем максимум для центра  $\text{Cu}_{102}/\text{Cu}_{270}$ . Общее количество центров  $\text{Cu}_{50}$  и  $\text{Cu}_{80}$  растет с увеличением времени полировки в диапазоне 1–10 мин за счет уменьшения концентрации  $\text{Cu}_s$  и центров  $\text{Cu}_{102}/\text{Cu}_{270}$ . В случае еще более длительной полировки (15–20 мин) концентрация уровней  $\text{Cu}_{80}$  в исследуемом слое также уменьшается, и в спектре превалирует  $\text{Cu}_{\text{PL}}$  центр. Однако независимо от обработки суммарная концентрация всех четырех центров остается постоянной.

Весь набор полученных экспериментальных результатов позволяет утверждать, что установлены все промежуточные комплексы в превращении  $\text{Cu}_s \rightarrow \text{Cu}_{\text{PL}}$ . Принимая во внимание, что центр  $\text{Cu}_{102}/\text{Cu}_{270}$  образуется на больших глубинах (где концентрация подвижных частиц  $\text{Cu}_i$  минимальна), мы связываем этот дефект с комплексом  $\text{Cu}_s - \text{Cu}_i$ . Таким образом, уровень  $\text{Cu}_{80}$  определяется комплексом  $\text{Cu}_s - 2\text{Cu}_i$ .

## 2.2. Центры $\text{Cu}_s - n\text{H}$

Отметим, что центр с уровнями  $\text{Cu}_{102}/\text{Cu}_{270}$ , который был выше идентифицирован как пара  $\text{Cu}_s - \text{Cu}_i$ , связывался ранее с комплексом  $\text{Cu}_s - \text{H}$  [15]. Однако в условиях наших экспериментов (поверхностная обработка при комнатной температуре) характерная глубина проникновения водорода не превышает  $\sim 0.2$  мкм из-за взаимодействия с бором [17,18]. Это исключает детектирование связанных с водородом комплексов на намного больших глубинах без дополнительной термообработки (рис. 2). Поэтому необходимы дальнейшие исследования взаимодействия водорода с медью.

В данной работе был применен стандартный подход, многократно использованный для изучения комплексов водорода с переходными металлами и радиационными дефектами. После химического травления, которое вносило водород в приповерхностный слой, диоды Шоттки подвергались процедуре отжига под обратным смещением (reverse bias annealing, RBA [7]) при температурах 350–380 К. При этом водород из приповерхностного слоя проникает на глубину несколько микрометров, что легко контролируется по вольт-фарадным характеристикам. Использовались те же исходные кристаллы, что и в предыдущем разделе, и их типичные спектры DLTS после RBA показаны на рис. 3. Отметим, что существование пиков  $\text{Cu}_{209}$  и  $\text{Cu}_{235}$  подтверждается методом Laplace-DLTS.



**Рис. 3.** Кривые DLTS легированного медью кристалла кремния после химического травления и отжига при 370 К в течение 40 мин. Сигналы, представленные сплошной, штриховой и штрихпунктирной линиями, измерены соответственно на глубинах 0.6–1.6, 2.1–3.0 и 3.7–4.1 мкм, причем степень гидрогенизации увеличивается к поверхности. Скорость эмиссии дырок в максимуме пиков  $49 \text{ s}^{-1}$ .

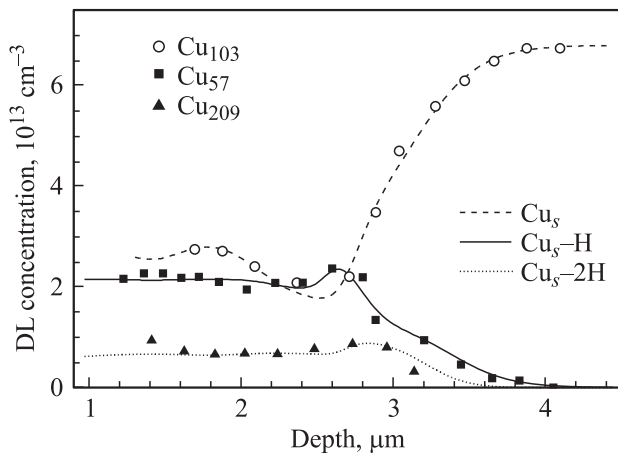
Видно, что на глубине  $\sim 4$  мкм, где водород практически отсутствует, в спектре доминируют уровни  $\text{Cu}_s$  ( $\text{Cu}_{100}/\text{Cu}_{220}$ ). По мере увеличения степени гидрогенизации (ближе к поверхности) в спектре возникают несколько новых уровней, тогда как концентрация  $\text{Cu}_s$  уменьшается. Уровни  $\text{Cu}_{57}$  и  $\text{Cu}_{235}$  появляются на ранних стадиях отжига (например,  $\sim 30$  мин при 360 К), причем их концентрационные профили практически совпадают друг с другом. Поэтому эти уровни можно предварительно приписать комплексу меди с одним атомом водорода ( $\text{Cu}_s - \text{H}$ ). Дополнительные доказательства для такой идентификации будут даны далее.

Другая пара уровней ( $\text{Cu}_{101}$  и  $\text{Cu}_{209}$ ) проявляется в спектре при большей степени гидрогенизации. Сигналы DLTS от уровней  $\text{Cu}_{101}$  и  $\text{Cu}_{103}$  ( $\text{Cu}_s^D$ ) сильно перекрываются, но могут быть разделены методом Laplace-DLTS.<sup>1</sup> Так как концентрационные профили уровней  $\text{Cu}_{101}$  и  $\text{Cu}_{209}$  всегда практически идентичны, можно заключить, что они принадлежат одному и тому же центру, предположительно  $\text{Cu}_s - 2\text{H}$ .

Отметим, что пик DLTS при  $\sim 140$  К регулярно появлялся вблизи поверхности при больших временах отжига. Природа соответствующего дефекта пока не ясна. Напротив, уровень, соответствующий пику в районе 80 К, присутствовал в небольшой концентрации на всех глубинах и поэтому не связан с водородом.

Чтобы проверить, можно ли количественно описать формирование обнаруженных комплексов, было проведено компьютерное моделирование процесса RBA.

<sup>1</sup> Уровень  $\text{Cu}_{101}$  отличается от  $\text{Cu}_{102}$ , приписанного выше паре  $\text{Cu}_s - \text{Cu}_i$ . Отметим, что сигнал от этой пары практически отсутствует в спектрах на рис. 3, как это видно из малой амплитуды пика  $\text{Cu}_{270}$ .



**Рис. 4.** Экспериментальные (символы) и вычисленные (линии) концентрационные профили центров в легированном меди образце после процедуры RBA при 360 K в течение 2 ч.

Оказалось, что взятые из литературы [7,19] коэффициент диффузии водорода и параметры взаимодействия бор-водород приводят к отличному воспроизведению экспериментально измеренных профилей электрически активного бора. Одновременно с процессом распространения водорода моделировалось также и формирование комплексов  $\text{Cu}_s-n\text{H}$  ( $n = 1-3$ ). Как видно из рис. 4, вычисленные кривые очень хорошо описывают экспериментальные профили центров с глубокими уровнями. Из этого совпадения мы делаем окончательный вывод, что уровни  $\text{Cu}_{57}/\text{Cu}_{235}$  и  $\text{Cu}_{101}/\text{Cu}_{209}$  принадлежат соответственно комплексам  $\text{Cu}_s-\text{H}$  и  $\text{Cu}_s-2\text{H}$ .

Отметим, однако, что вычисления предполагали также формирование комплекса  $\text{Cu}_s-3\text{H}$ , хотя он, по видимому, не имеет уровней в нижней половине запрещенной зоны. Подгоночными параметрами при вычислении кривых на рис. 4 служат радиусы захвата водорода. Оказалось, что для достижения хорошего соответствия необходимо учитывать зарядовые состояния центров. Например, дефект  $\text{Cu}_s$  нейтрален в квазинейтральной области полупроводника при температуре RBA, но отрицательно заряжен внутри слоя объемного заряда диода Шоттки. Поэтому радиус захвата  $\text{H}^+$  изменяется соответственно от  $\sim 0.5$  до  $\sim 5$  нм. Примерно такое же соотношение справедливо и для комплексов  $\text{Cu}_s-\text{H}$  и  $\text{Cu}_s-2\text{H}$ , что указывает на то, что оба центра вносят в запрещенную зону как донорный ( $\text{Cu}_{57}$  и  $\text{Cu}_{101}$ ), так и акцепторный ( $\text{Cu}_{235}$  и  $\text{Cu}_{209}$ ) уровни.

### 3. Заключение

Таким образом, в работе показано, что фотолуминесцентный центр  $\text{Cu}_{\text{PL}}$  формируется на основе  $\text{Cu}_s$  путем последовательного захвата трех частиц  $\text{Cu}_i$ . Определены глубокие уровни промежуточных комплексов. По мере захвата частиц  $\text{Cu}_i$  донорный уровень комплексов

постепенно смещается к валентной зоне. Акцепторный уровень сдвигается в противоположном направлении при формировании пары  $\text{Cu}_s-\text{Cu}_i$  и исчезает из нижней половины запрещенной зоны при формировании комплекса  $\text{Cu}_s-2\text{Cu}_i$ . Такое поведение подтверждает тенденции, предсказанные в *ab initio* вычислениях [5].

Обнаружено, что  $\text{Cu}_s$  формирует комплексы с одним, двумя и тремя атомами водорода. Картина глубоких уровней для первых двух комплексов является удивительно похожей на такую картину для центров, в которых водород заменен атомами меди.

Работа частично поддержана немецким обществом исследователей в рамках гранта DFG LA 1397/7-1.

### Список литературы

- [1] Н.С. Минаев, А.В. Мудрый, В.Д. Ткачев. ФТП, **13**, 395 (1979) [Sov. Phys. Semicond., **13**, 233 (1979)].
- [2] J. Weber, H. Bauch, R. Sauer. Phys. Rev. B, **25**, 7688 (1982).
- [3] M.L.W. Thewalt, M. Steger, A. Yang et al. Physica B, **401-402**, 587 (2007).
- [4] M. Steger, A. Yang, N. Stavrias et al. Phys. Rev. Lett., **100**, 177 402 (2008).
- [5] A. Carvalho, D.J. Backlund, S.K. Estreicher. Phys. Rev. B, **84**, 155 322 (2011).
- [6] J.-U. Sachse, E.O. Sveinbjörnsson, N. Yarykin, J. Weber. Mater. Sci. Eng. B, **58**, 134 (1999).
- [7] T. Zundel, J. Weber. Phys. Rev. B, **39**, 13 549 (1989).
- [8] A. Mesli, T. Heiser. Phys. Rev. B, **45**, 11 632 (1992).
- [9] H. Lemke. Phys. Staus. Solidi A, **95**, 665 (1986).
- [10] S.D. Brotherton, J.R. Ayres, A.A. Gill, H.W. van Kesteren, F.J.A.M. Greidanus. J. Appl. Phys., **62**, 1826 (1987).
- [11] N. Yarykin, J. Weber. Phys. Rev. B, **83**, 125 207 (2011).
- [12] H.B. Erzgräber, K. Schmalz. J. Appl. Phys., **78**, 4066 (1995).
- [13] S. Knack, J. Weber, H. Lemke, H. Riemann. Physica B, **308-310**, 404 (2001).
- [14] T. Zundel, J. Weber, B. Benson, P.O. Hahn, A. Schnegg, H. Prigge. Appl. Phys. Lett., **53**, 1426 (1988).
- [15] S. Knack, J. Weber, H. Lemke, H. Riemann. Phys. Rev. B, **65**, 165 203 (2002).
- [16] L. Dobaczewski, P. Kaczor, I.D. Hawkins, A.R. Peaker. J. Appl. Phys., **76**, 194 (1994).
- [17] O.V. Feklisova, N. Yarykin, E.B. Yakimov, J. Weber. Physica B, **308-310**, 210 (2001).
- [18] O.V. Феклисова, Е.Б. Якимов, Н.А. Ярыкин. ФТП, **36**, 301 (2002) [Semiconductors **36**, 282 (2002)].
- [19] A. van Wieringen, N. Warmoltz. Physica (Utrecht), **22**, 849 (1956).

Редактор Т.А. Полянская

## Identification of copper–copper and copper–hydrogen complexes in silicon

*N. Yarykin, J. Weber\**

Institute of Microelectronics Technology,  
Russian Academy of Sciences,  
142432 Chernogolovka, Russia  
\* Technische Universität Dresden,  
01062 Dresden, Germany

**Abstract** The centers formed in silicon as a result of interaction between the substitutional copper impurity ( $\text{Cu}_s$ ) and the room-temperature mobile species, interstitial copper ( $\text{Cu}_i$ ) and hydrogen (H), are studied in this work using the DLTS technique. It is shown that the well-known photoluminescent center, which includes four copper atoms, is formed from  $\text{Cu}_s$  via subsequent  $\text{Cu}_i$  addition. Both intermediate complexes ( $\text{Cu}_s-\text{Cu}_i$  and  $\text{Cu}_s-2\text{Cu}_i$ ) are identified by their deep levels in the lower half of the band gap.  $\text{Cu}_s$  is observed to form complexes with one, two, and three hydrogen atoms, the  $\text{Cu}_s-\text{H}$  and  $\text{Cu}_s-2\text{H}$  being electrically active. It is noted that addition of either hydrogen or copper has similar effect on the  $\text{Cu}_s$  deep-level structure.