

Идентификация медных и медь–водородных комплексов в кремнии

© Н.А. Ярыкин[†], 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 Cu_s и подвижными вблизи комнатных температур частицами: межузельными атомами меди 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 Cu_i . Оба промежуточных комплекса ($Cu_s - Cu_i$ и $Cu_s - 2Cu_i$) идентифицированы по их глубоким уровням в нижней половине запрещенной зоны. Обнаружено, что Cu_s образует комплексы с одним, двумя, и тремя атомами водорода, причем $Cu_s - H$ и $Cu_s - 2H$ являются электрически активными. Отмечается, что присоединение водорода или меди сходным образом влияет на структуру глубоких уровней 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 Cu_i и в положении замещения Cu_s), тогда как надежная идентификация отсутствует для большинства даже простейших агрегатов меди.

Показательным примером является известный центр (называемый в дальнейшем Cu_{PL}), который определяет полосу фотолюминесценции с бесфононной линией 1.014 эВ [1]. Вследствие приблизительно квадратичной зависимости от концентрации меди и тригональной симметрии центр Cu_{PL} был связан с парой $Cu_s - Cu_i$ [2]. Однако эта устоявшаяся идентификация была опровергнута в работах по фотолюминесценции с высоким разрешением в моноизотопных кристаллах ^{28}Si [3,4]. Картина расщепления линий из-за различных комбинаций изотопов ^{63}Cu и ^{65}Cu свидетельствует, что центр Cu_{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 Cu_{PL} является атом меди в положении замещения, декорированный тремя межузельными атомами меди ($Cu_s - 3Cu_i$). Такая точка зрения позволяет провести аналогию между центром Cu_{PL} и комплексами переходных металлов с водородом $TM - H_n$ (см. обзор [6]). Действительно, Cu_i и H_{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 $Cu_s - nCu_i$ ($n = 1-3$)

Электрические свойства Cu_s хорошо известны. Этот центр вносит в нижнюю половину запрещенной зоны два уровня: донорный $Cu_s^D = E_v + 0.22$ эВ и акцепторный $Cu_s^A = E_v + 0.43$ эВ [9–11]. Комплекс $Cu_s - 3Cu_i$ отождествляется с центром Cu_{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 ($Cu_s - Cu_i$) и три ($Cu_s - 2Cu_i$) атома меди. Поскольку формирование комплекса Cu_{PL} путем одновременного присоединения трех частиц Cu_i к атому 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.

[†] 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 Cu_i при комнатной температуре. Возможность такого преобразования была продемонстрирована в работе [13], в которой подвижные атомы меди вводились в процессе химического травления в загрязненном 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 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°C в течение 30 мин для удаления всех связанных с медью электрически активных центров, за исключением 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 Cu_x , где нижний индекс приблизительно указывает на температуру соответствующего пика при стандартных условиях измерения. Пики Cu_{100} и 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 Cu_{100} . Было предположено [15], что центр, определяющий уровень Cu_{270} , обладает еще одним уровнем, который близок к Cu_s^D . Используя Laplace-DLTS, нам удалось разложить пик Cu_{100} на два: Cu_{102} и Cu_{103} , причем их концентрационные профили по глубине оказались совпадающими с профилями для Cu_{270} и Cu_{220} соответственно. Таким образом, подтверждено существование центра $\text{Cu}_{102}/\text{Cu}_{270}$, формирующегося за счет Cu_s .

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

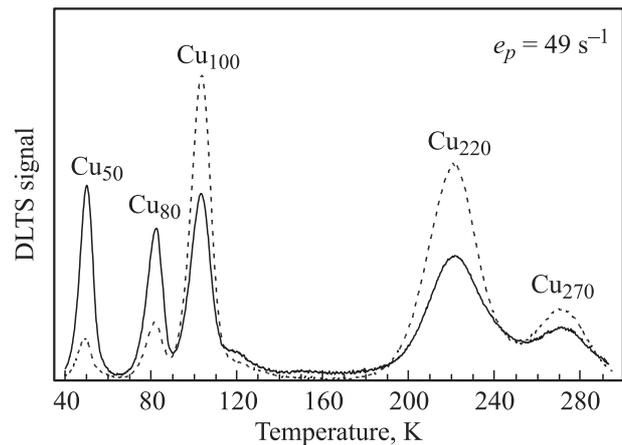


Рис. 1. Кривые DLTS легированного медью кристалла кремния после химико-механической полировки в течение 3 мин. В соответствии с выбранными смещением и амплитудой заполняющего импульса сигналы, представленные сплошной и штриховой линиями, измерены соответственно на глубинах 1.5–2.3 и 3.4–4.3 мкм. Скорость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

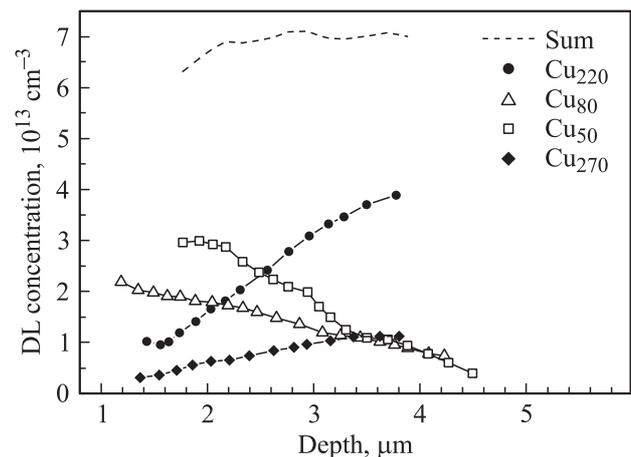


Рис. 2. Концентрационные профили центров, выявленных на рис. 1. Штриховая линия показывает суммарную концентрацию всех четырех комплексов.

На рис. 2 показаны концентрационные профили Cu_x центров после CMP. Видно, что Cu_s (Cu_{220}) практически отсутствует вблизи полированной поверхности, но ее концентрация растет в глубь кристалла. Уровень Cu_{270} проявляет максимум на глубине около 4 мкм, в то время как уровни Cu_{50} и Cu_{80} наблюдаются в максимальной концентрации вблизи поверхности и исчезают на глубине ~ 5 мкм. Такое поведение указывает, что все центры (за исключением 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 Cu_s (рис. 2). Это ясно показывает, что каждый из этих центров содер-

жит один атом Cu_s . Поэтому можно предположить, что обнаруженные четыре центра представляют собой всю цепочку трансформации Cu_s в фотолуминесцентный Cu_{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 Cu_s наблюдался только центр $\text{Cu}_{102}/\text{Cu}_{270}$ (аналогично работе [15]). Пики Cu_{50} и 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 Cu_{50} и Cu_{80} растет с увеличением времени полировки в диапазоне 1–10 мин за счет уменьшения концентрации Cu_s и центров $\text{Cu}_{102}/\text{Cu}_{270}$. В случае еще более длительной полировки (15–20 мин) концентрация уровней Cu_{80} в исследуемом слое также уменьшается, и в спектре превалирует Cu_{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 Cu_i минимальна), мы связываем этот дефект с комплексом $\text{Cu}_s - \text{Cu}_i$. Таким образом, уровень 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 ~ 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 Cu_{209} и Cu_{235} подтверждается методом Laplace-DLTS.

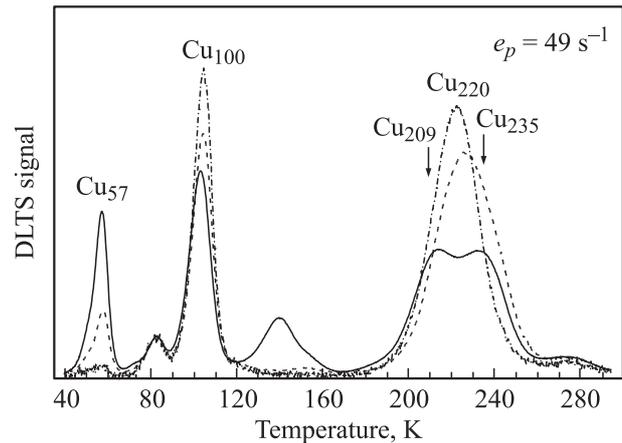


Рис. 3. Кривые DLTS легированного медью кристалла кремния после химического травления и отжига при 370 К в течение 40 мин. Сигналы, представленные сплошной, штриховой и штрихпунктирной линиями, измерены соответственно на глубинах 0.6–1.6, 2.1–3.0 и 3.7–4.1 мкм, причем степень гидрогенизации увеличивается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

Видно, что на глубине ~ 4 мкм, где водород практически отсутствует, в спектре доминируют уровни 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 Cu_s уменьшается. Уровни Cu_{57} и Cu_{235} появляются на ранних стадиях отжига (например, ~ 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 (Cu_{101} и Cu_{209}) проявляется в спектре при большей степени гидрогенизации. Сигналы DLTS от уровней Cu_{101} и Cu_{103} (Cu_s^D) сильно перекрываются, но могут быть разделены методом Laplace-DLTS.¹ Так как концентрационные профили уровней Cu_{101} и 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 ~ 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.

¹ Уровень Cu_{101} отличается от 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 Cu_{270} .

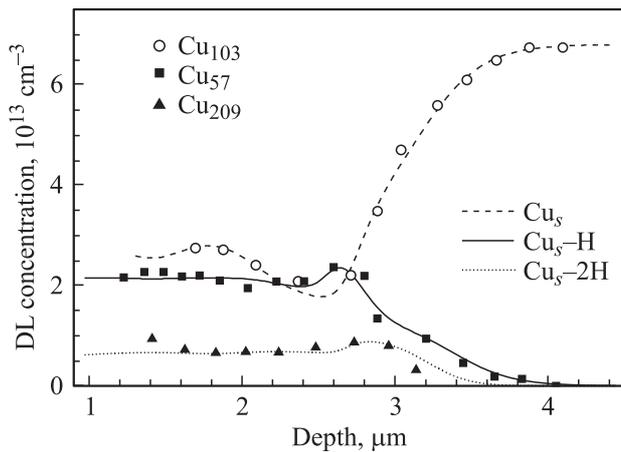


Рис. 4. Экспериментальные (символы) и вычисленные (линии) концентрационные профили центров в легированном меди образце после процедуры RBA при 360 К в течение 2 ч.

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 $\text{Cu}_s\text{-}n\text{H}$ ($n = 1\text{--}3$). 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 $\text{Cu}_s\text{-2H}$.

Отметим, однако, что вычисления предполагали также формирование комплекса $\text{Cu}_s\text{-3H}$, 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 Cu_s нейтрален в квазинейтральной области полупроводника при температуре RBA, но отрицательно заряжен внутри слоя объемного заряда диода Шоттки. Поэтому радиус захвата H^+ изменяется соответственно от ~ 0.5 до ~ 5 нм. Примерно такое же соотношение справедливо и для комплексов $\text{Cu}_s\text{-H}$ и $\text{Cu}_s\text{-2H}$, что указывает на то, что оба центра вносят в запрещенную зону как донорный (Cu_{57} и Cu_{101}), так и акцепторный (Cu_{235} и Cu_{209}) уровни.

3. Заключение

Таким образом, в работе показано, что фотолуминесцентный центр Cu_{PL} формируется на основе Cu_s путем последовательного захвата трех частиц Cu_i . Определены глубокие уровни промежуточных комплексов. По мере захвата частиц 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 $\text{Cu}_s\text{-2Cu}_i$. Такое поведение подтверждает тенденции, предсказанные в *ab initio* вычислениях [5].

Обнаружено, что 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 (Cu_s) and the room-temperature mobile species, interstitial copper (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 Cu_s via subsequent Cu_i addition. Both intermediate complexes (Cu_s-Cu_i and Cu_s-2Cu_i) are identified by their deep levels in the lower half of the band gap. Cu_s is observed to form complexes with one, two, and three hydrogen atoms, the Cu_s-H and Cu_s-2H being electrically active. It is noted that addition of either hydrogen or copper has similar effect on the Cu_s deep-level structure.