

Электрически активные центры, образующиеся в кремнии в процессе высокотемпературной диффузии бора и алюминия

© Н.А. Соболев[†], А.С. Лошаченко*, Д.С. Полоскин, Е.И. Шек

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета,
198504 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 17 июля 2012 г. Принята к печати 20 июля 2012 г.)

Параметры электрически активных центров, образующихся в процессе высокотемпературной диффузии бора и алюминия в кремний в разных средах, исследовались методами Холла и емкостной спектроскопии. Установлено, что изменение удельного сопротивления в *n*-базе изготовленных структур с *p*-*n*-переходами контролируется образованием трех донорных уровней $Q1$, $E4$, $Q3$ с энергиями $E_c - 0.31$, $E_c - 0.27$ и $E_c - 0.16$ эВ. После диффузии в хлорсодержащей атмосфере вводится только один уровень $E4$, но его концентрация меньше в 2.5 раза по сравнению с диффузией на воздухе. Значения энергии ионизации уровня $Q3$, измеренные в равновесных (эффект Холла) и неравновесных (емкостная спектроскопия) условиях, практически совпадают. Наиболее глубокий уровень $E1$ с энергией $E_c - 0.54$ эВ, образующийся после диффузии в обеих средах, не оказывает влияния на значение удельного сопротивления в *n*-базе структур.

1. Введение

Операция диффузии бора и алюминия в пластины кремния *n*-типа проводимости, выращенного методом бестигельной зонной плавки, используется для формирования глубоких *p*-*n*-переходов при изготовлении высоковольтных силовых диодов и тиристоров. При проведении этого процесса на воздухе наблюдалось снижение удельного сопротивления кремния в *n*-базе приборов [1]. Исследования таких образцов разными авторами с помощью методов емкостной спектроскопии [2–5] привели к заключению, что уменьшение удельного сопротивления обусловлено образованием донорных центров с глубокими уровнями: $E4$ с энергией $E_c - 0.27$ эВ и $E1$ с энергией $E_c - 0.54$ эВ (в обозначениях работы [4]). Эти уровни в литературе получили название „уровни Са“ по имени первого обнаружившего и исследовавшего их автора [2]. Проведение диффузии в хлорсодержащей атмосфере (ХСА) позволяло снизить их концентрацию на несколько порядков [6]. Относительно природы этих дефектов существовали две точки зрения: их образование связывалось либо с введением примесных атомов [3] и в частности серы [5], либо с собственными точечными дефектами решетки кремния — вакансиями [2] или межузельными атомами кремния [4]. Поскольку иногда концентрации этих центров различались, то осталось невыясненным: это два разных однозарядных центра или сосуществуют один двухзарядный центр и другой с близкой энергией ионизации? Цель настоящей работы заключалась в более детальном исследовании спектров образующихся центров и их свойств.

2. Экспериментальные условия

Исследовались *p*-*n*-*p*-структуры, изготовленные из *n*-Si, выращенного методом бестигельной зонной плавки в вакууме с удельным сопротивлением ~ 200 Ом·см. Формирование *p*-*n*-переходов осуществлялось с помощью диффузии В и Al в пластины толщиной 1000 мкм с шлифованной поверхностью. В качестве диффузантов использовались спиртовые растворы $Al(NO_3)_3$ и H_3BO_3 . Диффузия проводилась при 1250°C в течение 40 ч на воздухе и в ХСА. ХСА представляла собой поток кислорода, содержащего 1.5 мол% четыреххлористого углерода. Глубина *p*-*n*-переходов составляла 102 и 88 мкм (после диффузии на воздухе и в ХСА соответственно). После проведения диффузии сошлифовывался слой *p*-типа проводимости с одной стороны пластины, после чего для создания омического контакта к *n*-базе имплантировались ионы Р с энергией 100 кэВ и дозой $1.5 \cdot 10^{15}$ см⁻², проводился отжиг в ХСА при 750°C в течение 30 мин, напылялись Ti и Ni при температуре 180°C.

Концентрация и подвижность электронов измерялись методом Холла в диапазоне температур $T = 25$ –300 К. Температурные зависимости концентрации электронов анализировались с помощью соответствующих уравнений электронейтральности, что позволяло определять концентрации и энергии ионизации локальных центров. Температурная зависимость концентрации электронов в исходном образце приведена на вставке к рис. 1. Концентрация легирующей примеси фосфора в исходном образце составляла $2.7 \cdot 10^{13}$ см⁻³, полная концентрация компенсирующих акцепторных примесей равнялась $4.2 \cdot 10^{12}$ см⁻³, а энергия ионизации фосфорного уровня была 45 мэВ. Глубокие уровни исследовались методом нестационарной емкостной спектроскопии (DLTS), предложенным Лэнгом [7].

[†] E-mail: nick@sobolev.ioffe.ru

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости концентрации электронов в образцах после диффузии на воздухе и в ХСА. После диффузии на воздухе выявлено образование двух донорных уровней: $H1$ с энергией $E_c - 165$ мэВ, концентрацией $9.0 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и $H2$ с энергией $E_c - 290$ мэВ, концентрацией $5.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Эти два донорных уровня и ответственны за уменьшение значений удельного сопротивления в базе приборов. Эффект введения донорных центров ранее связывался с загрязнением Si в процессе диффузии быстродиффундирующими примесями [1,3,5] и/или пересыщением его собственными точечными дефектами [1,2,4]. Диффузия в ХСА сопровождалась введением только одного центра $H2$, но концентрация его уменьшилась в 2.5 раза. Геттерирующее действие ХСА обусловлено предотвращением введения быстродиффундирующих примесей и уменьшением степени пересыщения Si собственными межузельными атомами [6].

На рис. 2 приведены DLTS-спектры этих же образцов. После диффузии на воздухе помимо уровней Са наблюдалось образование еще 5 центров ($Q1-Q5$). Были измерены температурные зависимости скорости термической эмиссии электронов в зону проводимости для обнаруженных уровней, и в предположении, что сечение захвата электронов на них не зависит от температуры, были определены их энергии, составившие $E_c - 0.31$ ($Q1$), $E_c - 0.20$ ($Q2$), $E_c - 0.16$ ($Q3$), $E_c - 0.09$ ($Q4$), $E_c - 0.05$ эВ ($Q5$), и сечения захвата: $1.4 \cdot 10^{-15}$, $3 \cdot 10^{-16}$, $3 \cdot 10^{-15}$, $5 \cdot 10^{-17}$, $6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$. Для доминирующих глубоких уровней нормированные на квадрат температуры графики Аррениуса приведены на рис. 3. Параметры уровней Са $E1$ и $E4$, измеренные в настоящей работе, совпадают с ранее измеренными

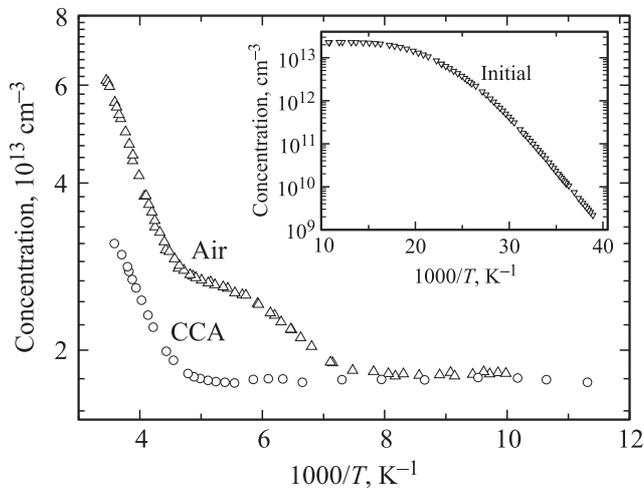


Рис. 1. Температурные зависимости концентрации электронов в образцах после диффузии на воздухе и в ХСА (ССА). На вставке — температурная зависимость концентрации электронов в исходном образце.

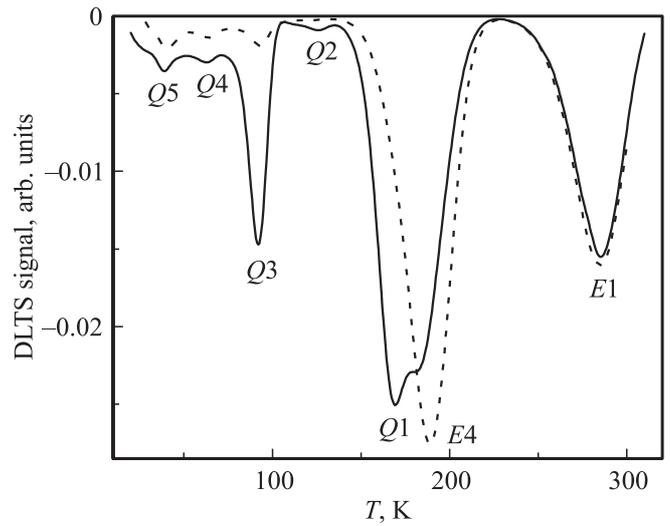


Рис. 2. DLTS-спектры образцов после диффузии на воздухе (сплошная линия) и в ХСА (штриховая).

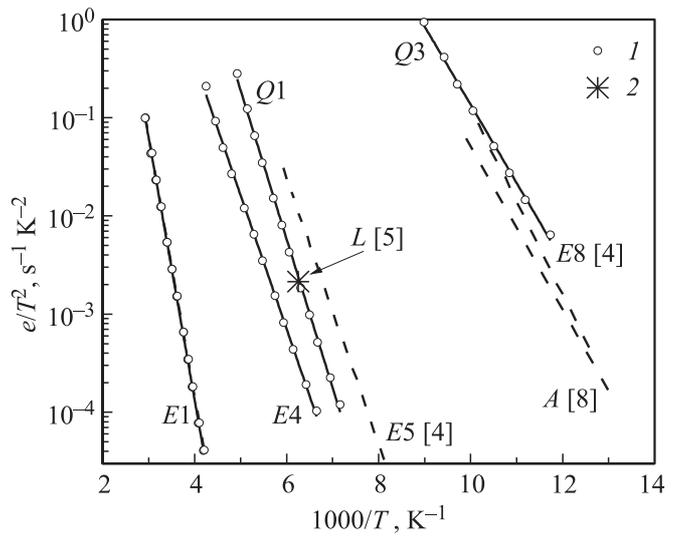


Рис. 3. Температурные зависимости скоростей термической эмиссии электронов с глубоких уровней в зону проводимости $e(T)$, нормированных на T^2 . 1 — экспериментальные значения, измеренные в настоящей работе, сплошные линии — их аппроксимации прямыми линиями в логарифмическом масштабе. Штриховые линии и точка 2 — данные e/T^2 из других работ (источники указаны).

в [4]. Температурные зависимости скорости эмиссии электронов с обнаруженного нами центра $Q1$ несколько отличаются от таковых для уровня $E5$ из работы [4]. Отличие от уровня $E5$ может быть связано с перекрытием пиков DLTS от одновременно образовавшихся уровней $E4$ и $Q1$ с соизмеримыми концентрациями. В то же время экспериментальная точка для уровня L из работы [5] прямо ложится на зависимость для обнаруженного в настоящей работе центра $Q1$. Однако, если в работе [5] концентрация уровня L была примерно

на порядок меньше концентрации центра $E4$, то, как видно из рис. 2, в настоящей работе концентрации центров $E4$ и $Q1$ примерно равны. Для уточнения природы обнаруженного нами уровня $Q1$ необходимо проведение дополнительного исследования. Из других обнаруженных методом DLTS глубоких уровней обращает на себя внимание центр $Q3$ с достаточно большой концентрацией. Температурная зависимость скорости термической эмиссии электронов с него в зону проводимости достаточно близка к аналогичной зависимости для A -центра (комплекс вакансия–кислород [7]) и центра $E8$ из [4]. Однако, несмотря на то что энергия ионизации этого центра практически совпадает со значением для A -центра [8], трудно предположить, что в состав этого центра входят вакансии, поскольку после диффузии в ХСА концентрация таких центров значительно снижается по сравнению с концентрацией в случае диффузии на воздухе.

Сравним данные, полученные с помощью измерения эффекта Холла и DLTS. Во-первых, оказалось, что образование глубокого уровня $Ca E1$ в исследованных образцах не дает вклада в изменение удельного сопротивления в базах структур с p - n -переходами, по крайней мере до комнатной температуры. Во-вторых, измерения с помощью эффекта Холла в обоих образцах после диффузии в обеих средах выявили образование фактически одного уровня $H2$ с эффективной энергией $E_c - 290$ мэВ. В то же время методом DLTS после диффузии на воздухе обнаружено образование двух уровней: $E4$ с энергией $E_c - 0.27$ эВ и $Q1$ с энергией $E_c - 0.31$ эВ. В-третьих, энергии ионизации образовавшегося уровня, измеренные методами эффекта Холла ($H1$) и емкостной спектроскопии ($Q3$), практически совпали: энергии $E_c - 0.165$ эВ и $E_c - 0.16$ эВ соответственно. Иными словами, нет различия в значениях энергии ионизации уровней, измеренных в равновесных и неравновесных условиях.

4. Заключение

Таким образом, проведенные комплексные исследования выявили электрически активные центры, ответственные за изменение удельного сопротивления в n -базе структур с p - n -переходами, изготовленных с помощью высокотемпературной диффузии бора и алюминия. Определены параметры образующихся уровней: энергии ионизации в равновесных условиях (эффект Холла) и скорости термической эмиссии электронов с них в зону проводимости. Установлена эффективность использования хлорсодержащей атмосферы в процессе диффузии для снижения концентрации образующихся уровней. Сравнение полученных результатов с имеющимися в литературе данными указывает на необходимость проведения дополнительных исследований для уточнения природы образующихся уровней.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 10-02-01010). Исследование глубоких уровней

методом DLTS проводилось на оборудовании Междисциплинарного ресурсного центра по направлению „Нанотехнология“ в Санкт-Петербургском государственном университете, Россия (<http://nano.spbu.ru>).

Список литературы

- [1] В.Е. Челноков, Ю.В. Жилиев, Н.А. Соболев, И.В. Попов. *Силовые полупроводниковые приборы*. [Итоги науки и техники. Сер. Силовая преобразовательная техника (М., ВИНТИ, 1986) т. 4].
- [2] S.T. Sah, S.T. Wang. *J. Appl. Phys.*, **6**, 1767 (1975).
- [3] Л.С. Берман, А.А. Лебедев. *Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках* (Л., Наука, 1981).
- [4] Ю.В. Выжигин, Н.А. Соболев, Б.Н. Грессеров, Е.И. Шек. *ФТП*, **25**, 1324 (1991).
- [5] E.V. Astrova, V.B. Voronkov, V.A. Kozlov, A.A. Lebedev. *Semicond. Sci. Technol.*, **13** (5), 488 (1998).
- [6] N.A. Sobolev. In: *Semiconductor Technology: Processing and Novel Fabrication Techniques*, ed. by M. Levinshtein, M. Shur (Wiley-Interscience, N. Y., 1997) p. 131.
- [7] D.V. Lang. *J. Appl. Phys.*, **45** (7), 3023 (1974).
- [8] S.D. Brotherton, M.J. King, M.J. Parker. *J. Appl. Phys.*, **52** (7), 4649 (1981).

Редактор Л.В. Шаронова

Electrically active centers induced during high temperature boron and aluminum diffusion in silicon

N.A. Sobolev, A.S. Loshachenko*, D.S. Poloskin, E.I. Shek

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
* Foc Institute of Physics,
St. Petersburg State University,
198504 St. Petersburg, Russia

Abstract Parameters of the electrically active centers induced during high temperature diffusion of boron and aluminum into silicon in different media have been studied by the techniques of Hall effect and capacitance spectroscopy measurements. It was found that changes of resistivity in the n -base of p - n structures is controlled by formation of three donor levels $Q1$, $E4$, $Q3$ with energies equal to $E_c - 0.31$, $E_c - 0.27$, and $E_c - 0.16$ eV. Only the level $E4$ is introduced after the diffusion in chlorine containing atmosphere but its concentration decreases by 2.5 times in comparison with one after the diffusion in air. The values of the ionization energy of the $Q3$ level measured at the equilibrium (Hall effect) and non-equilibrium (capacitance spectroscopy) conditions coincide, practically. The deepest level $E1$ with the energy $E_c - 0.54$ eV induced after diffusion in both the media does not influence on the value of a resistivity in the n -base of p - n structures.

Публикация материалов конференции завершена.