

# Особенности проявления акцепторного состояния золота в кремнии с термодонорами

© А.Д. Кирюхин<sup>†</sup>, В.В. Григорьев, А.В. Зуев, В.В. Зуев<sup>†</sup>

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

(Получена 14 мая 2007 г. Принята к печати 20 июня 2007 г.)

Исследовано влияние циклических термообработок и диффузии золота в кремний с врожденными термодонорами на электрофизические свойства материала. Анализ данных по медленному охлаждению и закалке позволяет сделать вывод о разном механизме трансформации термодоноров при закалке и многоциклической термообработке с медленным охлаждением, о двух разных акцепторных состояниях атомов золота.

PACS: 66.30.Jt; 71.20.Mq; 71.55.-i; 72.20.Jv

## 1. Введение

Еще в работе [1] обращается внимание на различие рекомбинационных характеристик атомов золота в кремнии в зависимости от способа приготовления кремния: выращенный по методу Чохральского или эпитаксиальный. Это различие авторы связывают со сложной природой рекомбинационных комплексов, связанных с атомами золота в реальном кристалле кремния, где важно взаимодействие атомов золота с другими дефектами, такими, например, как вакансии, фосфор или кислород. В свою очередь структура образований, например, на основе кислорода зависит от термоистории материала, подвергаемого предварительным термообработкам (ТО) при повышенных температурах [2,3]. Таким образом, можно изменять пространственное распределение силовых полей, влияющих на положение атома золота в решетке и соответственно на проявление акцепторного состояния атомов золота [4]. Это изменение определяется не только величиной температуры и временем ТО, выдержки при ней, но и характером нагрева и еще в большей мере характером охлаждения: быстрое (закалка) или медленное (МО) [4,5]. Все дело в том, что за время охлаждения могут успевать или не успевать происходить в определенной мере процессы перемещения и переустройства дефектов, создания более энергетически согласованных с решеткой образований при понижении температуры. При МО это согласование более вероятно; при закалке несогласованность, например, кислородных преципитатов по объему способна за счет напряжений на межфазной границе Si/SiO<sub>2</sub> приводить к выбросу межузельных собственных атомов с образованием соответствующих форм дефектов внедренного типа [6]. Из этого вытекает и различие в устройстве дефектов и характеристик их электронных состояний, получаемых при циклических ТО или непрерывных с одинаковым суммарным временем выдержки при одинаковой высокой температуре: в циклических ТО после

каждого цикла перед следующим циклом устройство дефектов каждый раз иное из-за процессов, протекающих в течение охлаждения, а при непрерывных — непрерывная трансформация первоначально имевшихся дефектных состояний реального кристалла при высоких температурах, фиксируемая только одним одинаковым процессом охлаждения.

Цель работы состоит в исследовании влияния предварительных циклических ТО кремния на реализацию акцепторного состояния атомов золота при его последующей диффузии. При этом отличие от предыдущей работы [4] в том, что исследования проведены в условиях заметного влияния термодоноров (ТД), когда концентрация их изначально превышает концентрацию основной донорной примеси — фосфора.

## 2. Экспериментальная часть

Работа выполнена на электронном кремнии, легированном фосфором, выращенном по методу Чохральского (КЭФ), с удельным сопротивлением  $\rho \approx 12\text{--}14 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , временем релаксации фотопроводимости  $\tau \approx 200 \text{ мкс}$ , толщиной  $d \approx 1.6 \text{ мм}$ , подготовка поверхности образцов обычная: шлифовка, полировка и химическая обработка после каждого этапа [4].

Все процессы термообработки (ТО) со свободной поверхностью и(или) двухсторонней диффузии золота ( $\langle \text{Au}, \text{Au} \rangle$ ) из напыленного слоя проводили в кварцевой отоженной трубе с непрерывной откачкой при вакууме  $\sim 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$  Высокотемпературные циклы ТО и контрольная двухсторонняя диффузия золота при 900, 950°C проводились с выдержкой при повышенной температуре в течение  $\sim 1 \text{ ч}$  в цикле манипуляций с различными режимами нагрева и охлаждения: быстрыми и медленными.

Измерения параметров после каждого этапа (цикла) производились при комнатной температуре. Удельное сопротивление — четырехзондовым методом, определение типа проводимости — методом термозонда, вре-

<sup>†</sup> E-mail: VVZuev@mephi.ru

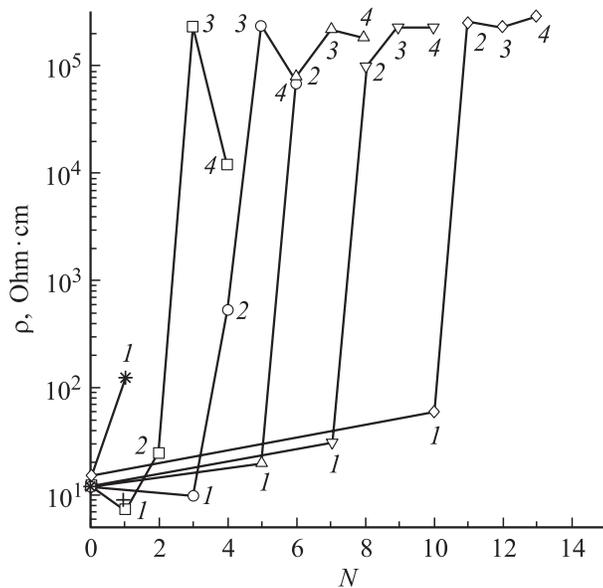
мени релаксации неравновесной фотопроводимости — в микроволновом поле после возбуждения неравновесных носителей импульсным лазерным излучением с  $\lambda = 1.055$  нм от полупроводникового излучателя [4]. Все эти методы не изменяли параметров исследуемого материала, так как при их использовании нет дополнительных температурных воздействий.

Исходные образцы материала для температурных серий (циклов) выбирали из одной шайбы с разбросом удельного сопротивления ( $\rho$ ) и времени релаксации фотопроводимости ( $\tau$ ), не превышающим погрешности метода ( $\sim 15\%$ ). Все значения  $\rho$  даны без поправки на толщину; при указанной толщине и при расстоянии между зондами 0.13 см эта поправка равна делителю  $g_7 \approx 1.3$  [7].

После проведения процесса диффузии золота, используемого для обнаружения изменений внутреннего строения силовых полей материала, поверхность химически обрабатывалась для удаления следов золота, так что последующие ТО проходили со свободной поверхностью, без какого-либо напора примеси с поверхности.

### 3. Основные опытные данные

На рис. 1 собраны воедино основные опытные данные по изменению  $\rho$  от числа этапов (циклов)  $N$  обработки при температуре ТО и диффузии золота  $950^\circ\text{C}$  —



**Рис. 1.** Зависимость изменений удельного сопротивления  $\rho$  от характера термовоздействий (для КЭФ-90С),  $N$  — количество циклов: 1 — термообработка  $950^\circ\text{C}$ , 1 ч ( $n$  циклов), МН, МО; 2 — диффузия  $\langle\text{Au},\text{Au}\rangle$   $950^\circ\text{C}$ , 1 ч, МН, МО; 3 — термообработка  $950^\circ\text{C}$ , 1 ч, МН, закалка на воздухе; 4 — термообработка  $950^\circ\text{C}$ , 1 ч, МН, МО. Звездой на рисунке показано: ТО  $950^\circ\text{C}$ , 30 мин, быстрый подъем температуры (загрузка в горячую зону), закалка на воздухе. Крестом на рисунке показано  $\langle\text{Au},\text{Au}\rangle$  1 ч, МН, МО.

согласованные условия по температуре для проводимых процессов.

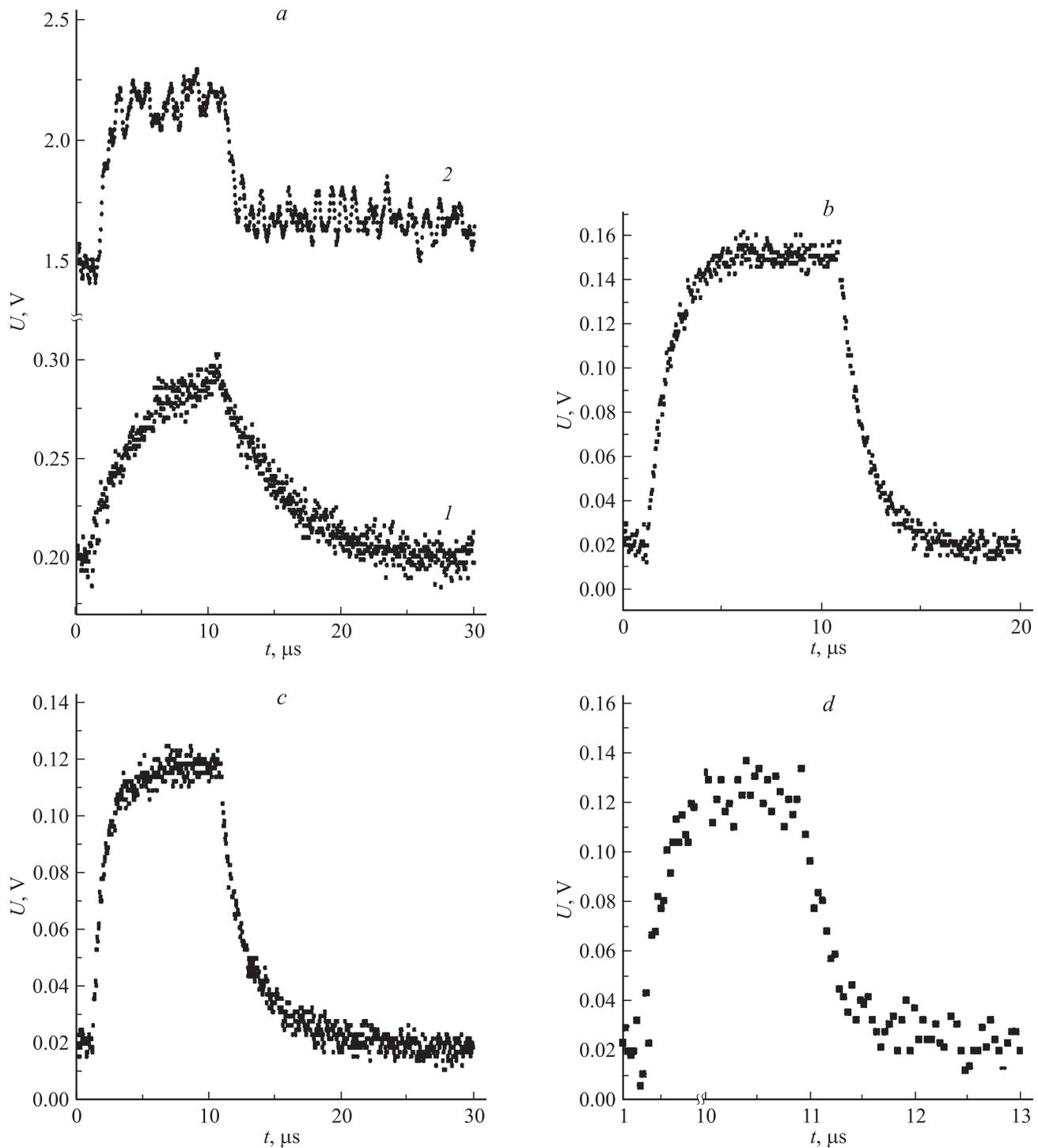
Видна при нулевом цикле степень одинаковости выбора исходных образцов по  $\rho$  (при этом  $\tau$  было на уровне  $\sim 200$  мкс).

Цифрой 1 отмечены величины  $\rho$  образца после первичной термообработки с медленным нагревом (МН) и медленным охлаждением с разным числом циклов (1, 3, 5, 7, 10). Виден немонотонный характер: при малом числе циклов  $N = 1$  и 3  $\rho$  после ТО меньше исходного  $\rho$ , а при большем  $N$  (5, 7, 10) — больше. Если вместо медленного охлаждения (МО) — закалка, то  $\rho$  возрастает до тех значений, к которым стремится  $\rho$  с ростом  $N$  при МО — точка, обозначенная звездой (\*) на рис. 1.

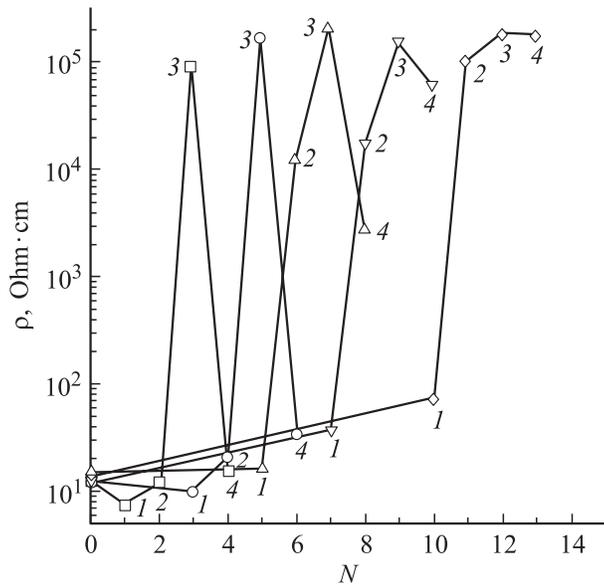
Атомы золота в акцепторном состоянии в кремнии из-за сравнительно большой величины энергии связанного электронного состояния ( $\sim E_C - 0.54$  эВ) способны уменьшить концентрацию свободных электронов в зоне в заметной мере даже при комнатной температуре. Конечно, это возможно, если концентрация атомов золота не меньше концентрации мелких доноров. Уменьшение концентрации свободных носителей вызывает увеличение удельного сопротивления, которое обратно пропорционально ей. Время жизни носителей даже при малом изменении концентрации свободных носителей может резко уменьшиться в сравнении с временем жизни в исходном, так как атомы золота образуют мощный канал рекомбинации.

Цифрой 2 отмечены величины  $\rho$  после диффузии золота в образцы, прошедшие первичную предварительную термообработку. На графике эти значения изображены со сдвигом вправо на один цикл, так как при диффузии золота происходит и термообработка материала в тех же условиях МН, МО и выдержке при  $950^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, что и первичная ТО. Видно, что во всех случаях после диффузии золота  $\rho$  увеличилось, т.е. концентрация электронов уменьшилась, так как часть из них связалась на акцепторном уровне золота. Заметим, что если в тех же условиях провести диффузию золота в исходный материал без предварительной ТО, то сопротивление будет таким же, как после ТО — рис. 1, точка, обозначенная крестом (+). Однако форма кривой спада неравновесной фотопроводимости (рис. 2, а, кривая 2) при этом изменится: после диффузии золота процесс станет двухступенчатым с быстрой и относительно медленной составляющей, сопоставимой с таковой для образцов, прошедших только ТО (рис. 2, а, кривая 1). Но величина  $\tau$  в обоих случаях гораздо меньше, чем в исходном материале.

Цифрой 3 на рис. 1 отмечены величины  $\rho$  после следующей третьей операции — закалки без золотого слоя на поверхности после выдержки при  $950^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, видно, что  $\rho$  для всех циклов первичной ТО приходят к одному и тому же максимальному значению. Здесь также сделан сдвиг на один цикл при изображении  $\rho$  по той же причине.



**Рис. 2.** Форма кривых неравновесной фотопроводимости для образцов разного приготовления, определенная по форме соответствующего изменения отраженной мощности: *a*) кривая 1 — ТО 950°C, 1 ч, МН, МО;  $\rho = 7.8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ,  $\tau \approx 10 \text{ мкс}$ ; кривая 2 — диффузия  $\langle \text{Au}, \text{Au} \rangle$  950°C, 1 ч, МН, МО;  $\rho = 7-8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ,  $\tau_{\text{slow}} \geq 10 \text{ мкс}$ ; *b*) ТО 950°C, 30 мин, быстрый подъем температуры, закалка на воздухе;  $\rho = 165 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ,  $\tau \approx 0.85 \text{ мкс}$ ; *c*) ТО 950°C, 1 цикл 1 ч, МН, МО + диффузия  $\langle \text{Au}, \text{Au} \rangle$  950°C, МН, МО + 950°C, 1 ч, МН, закалка на воздухе + 950°C, 1 ч, МН, МО;  $\rho \approx 1.2 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ,  $\tau \sim 4 \text{ мкс}$ ; *d*) ТО 950°C, (10 циклов по 1 ч), МН, МО + диффузия  $\langle \text{Au}, \text{Au} \rangle$  950°C, МН, МО + 950°C, 1 ч, МН, закалка на воздухе + 950°C, 1 ч, МН, МО;  $\rho \approx (3.4-2.4) \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ,  $\tau \approx 0.17 \text{ мкс}$ . Возбуждение лазерным излучением с  $\lambda = 1055 \text{ нм}$  от полупроводникового лазера с длительностью  $t = 10 \text{ мкс}$ , длительность фронта излучения не более 0.15 мкс (определено по сигналу на германиевом быстродействующем лавинном фотодиоде ЛФД-2А). Измерения при  $T = 300 \text{ К}$ . После каждого процесса указаны величины  $\rho$  и  $\tau$ . Использованы усилители УЗ-29 (для случаев *a* (кривая 1), *b, c, d*) или У2-8 (для случая *a* (кривая 2)) с применением цифрового запоминающего осциллографа Velleman PCS500A.



**Рис. 3.** Зависимость изменений удельного сопротивления  $\rho$  от характера термовоздействий (для КЭФ-90С),  $N$  — количество циклов: 1 — термообработка  $950^\circ\text{C}$ , 1 ч, МН, МО; 2 — диффузия  $\langle\text{Au},\text{Au}\rangle$   $900^\circ\text{C}$ , 1 ч, МН, МО; 3 — термообработка  $900^\circ\text{C}$ , 1 ч, МН, закалка на воздухе; 4 — термообработка  $900^\circ\text{C}$ , 1 ч, МН, МО.

Цифрой 4 отмечены величины  $\rho$  после МН, выдержки при  $950^\circ\text{C}$ , 1 ч, МО образцов, перед этим прошедших закалку. Здесь сделан еще один сдвиг на один цикл вправо при изображении  $\rho$  по той же причине, что и ранее.

Все значения  $\rho$  для одного образца, прошедшего  $N$  первичных ТО и (2, 3, 4) операции, соединены для ясности отрезками прямых.

Видно радикальное отличие изменений  $\rho$  после диффузии золота и последующих процессов закалки и МО в зависимости от числа предварительных ТО. Кроме того, видно, что при  $N = 10$  появляется термостабильность материала по  $\rho$  при  $950^\circ\text{C}$  после диффузии золота ( $\tau$  также стабильно на уровне  $\sim 0.3\text{--}1$  мкс (рис. 2, *c, d*)). Такова же величина  $\tau$  и после одного цикла с закалкой (рис. 2, *b*). Она заметно отличается от  $\tau$  для образца с медленным охлаждением (рис. 2, *a*, кривая 1).

При первичной циклической ТО  $950^\circ\text{C}$  с МН и МО и последующих операциях при  $900^\circ\text{C}$ , аналогичных тем, что были при  $950^\circ\text{C}$ , наблюдаются сходные тенденции (рис. 3), но с большим размахом изменений  $\rho$ . Это обусловлено меньшей величиной предельной растворимости золота при  $T = 900^\circ\text{C}$  при сравнимой концентрации термодоноров после циклов ТО  $950^\circ\text{C}$ , а также меньшей степенью уничтожения термодоноров при  $T = 900^\circ\text{C}$ , чем при  $T = 950^\circ\text{C}$ .

Тип проводимости всегда оставался электронным, хотя для образцов после закалки определение его по методу термозонда было затруднено из-за малости сигнала, предопределяемого близостью по концентрации

носителей к собственной. Важно отметить, что перекompенсации не наблюдалось. Это позволяло сделать заключение, что избыточное золото, способное вызвать перекompенсацию при первичной диффузии его за время медленного охлаждения по межузлиям, уходило на поверхность, т.е. регулирование количества остающихся электрически активных атомов золота в акцепторном состоянии при МО может происходить как на внутренних геттерах, так и на наружных, а именно на межфазной границе области Au-Si [8].

#### 4. Обсуждение опытных данных

Принимая во внимание одинаковость внешних манипуляций при каждом цикле, т.е. одинаковость температурных воздействий в каждом цикле, и немонотонную зависимость концентрации остающихся термодонорных состояний от цикла к циклу, можно предполагать, что строение термодоноров от цикла к циклу меняется в сравнении с исходным, соответственно меняется энергия электронного связанного состояния, т.е. электрическая активность, проявляемая при температуре измерений  $\rho$ . Например, присоединение какого-либо дефекта к ТД за время медленного охлаждения, скорее всего, изменит величину энергии связанного состояния электрона в запрещенной зоне полупроводника [9]. Если эти изменения строения затронут заметную долю от общей концентрации ТД, то от цикла к циклу будет изменяться величина концентрации свободных электронов в материале, уменьшаясь по мере исчезновения мелких донорных состояний ТД. Немонотонность в сопротивлении от числа циклов можно связывать с наличием определенного резервуара атомов кислорода, которые при первых циклах способны образовать дополнительные ТД, идентичные исходным [9].

При закалке после первого цикла ТО за время охлаждения ТД, растворившиеся при высокой температуре и потерявшие свою электрическую донорную активность из-за изменения строения, не успевают восстановиться. Концентрация электронов уменьшается до величин, определяемых концентрацией фосфора, гораздо меньшей концентрации ТД в исходном материале. К этим же величинам приближается концентрация электронов после 10 циклов с МО. Но цикл с МО, проведенный после первичного цикла с закалкой, восстанавливает концентрацию ТД до исходных величин. Такая обратимость означает, что за время процесса с последующей закалкой составляющие ТД не разошлись в решетке далеко (не преобразовались сильно). Из этого можно сделать вывод о разных механизмах трансформации термодоноров с потерей электрической активности при закалке и многоциклической ТО с МО: в первом случае на этапе выдержки при высокой температуре, во втором — на этапе охлаждения.

Концентрация золота, остающаяся в материале после диффузии золота при  $950^\circ\text{C}$  ( $900^\circ\text{C}$ ) с МО, также

демонстрирует различие силовых полей в кристалле после разного числа циклов предварительной ТО. При малом числе циклов ТО электрически активного золота осталось на порядок больше в кристалле, чем после десяти циклов: на каждый „атом“ ТД — примерно один атом золота (это следует из величины разницы  $\rho$  до диффузии золота и после). При большем числе циклов предварительной ТО концентрация электрически активного акцепторного золота коррелирует с концентрацией фосфора и состояние его термостабильно к последующим процессам закалки и МО после выдержки в течение 1 ч, 950°C (рис. 1): ТД в основном необратимо уничтожены, на каждый атом фосфора приходится  $\sim 2$  атома золота (видно из величины  $\rho$ ). Для малого числа циклов ситуация иная: большая часть концентрации ТД и электрически активного золота после закалки становится электрически неактивной. В активном состоянии остаются только те атомы золота, которые коррелируют по концентрации и, возможно, по расположению в решетке с атомами фосфора — рис. 1, одинаковые значения  $\rho$  — после закалки с малым и большим числом циклов  $N$ . Это важнейший экспериментальный факт, в котором видна особенность проявления акцепторного состояния атомов золота. Здесь выявляется также: один атом фосфора  $\cong 2$  атома золота. Логично допустить, что большая концентрация золота в процессе диффузии с последующим МО согласуется с величиной концентрации ТД из-за наличия возле них или их зародышей силовых полей, отличающихся от средних в кристалле и способствующих локализации золота около них даже при повышенных температурах. Однако реализация акцепторного свойства атомов золота зависит от состояния ТД, т.е. от его устройства в решетке: при закалке оно таково, что не способствует проявлению акцепторного состояния, а при МО — способствует.

Часть ТД может восстановиться, и сопротивление уменьшится при последующем после закалки процессе ТО с МО для образцов с малым числом циклов предварительной ТО (рис. 1), однако концентрация акцепторных центров золота не проявится в удельном сопротивлении больше той, что предопределена концентрацией фосфора: другая часть концентрации электрически активных атомов золота если и восстанавливается, то согласованно с восстановлением донорных свойств термодоноров. Иными словами, возможно восстановление части атомов золота в электрически активном акцепторном состоянии около ТД согласованно с ними по величине концентрации. Для случая с процессами при 900°C это особенно ярко проявляется (рис. 3).

Таким образом, можно говорить о наличии двух основных местоположений и состояниях золота после диффузии Au с медленным охлаждением: возле ТД и возле фосфора. При этом первое не термостабильно по акцепторным свойствам золота, второе — термостабильно при указанных условиях термовоздействия: 950°C, 1 ч, МО или закалка. После диффузии золота

избыточное золото по межузлиям за время МО успевает выйти и собраться на внешних границах [8].

## 5. Заключение

Проведенная работа на *n*-Si с фосфором и с ТД с применением термообработок с различными режимами охлаждения и процессом диффузии Au, обладающего способностью связывать электрон из зоны проводимости даже при комнатной температуре, позволяет сделать выводы:

1) о разном механизме трансформации термодоноров при закалке и многоциклической ТО с МО; в первом случае — диссоциация на составляющие, во втором — присоединение дефекта во время МО;

2) о согласованности пространственного и концентрационного распределения Au с ТД и с фосфором, т.е. о двух разных состояниях акцепторного Au в *n*-Si, получающего электроны с ТД и атомов P.

Возможность получения таких выводов связана как с применением последовательности оригинальных температурных воздействий на материалы, так и с удачным соотношением концентраций ТД и фосфора в исследуемом исходном материале. Результаты работы перекликаются с результатами работ [1] и [10] о возможности существования сложных дефектов на основе кислорода и фосфора с золотом. Но доказательства этого в нашем случае приходят из анализа экспериментальных данных иного содержания, чем в работах [1,10], и поэтому, как нам кажется, заслуживают внимания.

Обратим внимание на возникновение при соответствующих манипуляциях с подготовкой материала соответствующими температурными режимами термостабильного состояния акцепторного золота на исследуемом материале, что выражается в сохранении высокой величины удельного сопротивления после ТО при 950°C (900°C) в течение 1 ч.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры „Микроэлектроника“ МИФИ Г.М. Воронковой, Ю.А. Воронову, Л.К. Орловой за квалифицированную помощь при проведении операций химической обработки полупроводникового кремния, а также О.С. Сальнику за предоставление исходного материала кремния.

## Список литературы

- [1] D.V. Lang, H.G. Grimmeis, E. Meijer, M. Jaros. Phys. Rev. B, **22** (7), 3917 (1982).
- [2] V. Cazcarrá, P. Zunino. J. Appl. Phys., **51** (8), 4206 (1980).
- [3] C.Y. Kung, C.M. Liu, W. Hsu, R.H. Horng. J. Appl. Phys., **83** (1), 56 (1998).
- [4] Ю.А. Быковский, Г.М. Воронкова, В.В. Григорьев, А.В. Зуев, В.В. Зуев, А.Д. Кириухин. ФТП, **36** (7), 794 (2002).
- [5] В.В. Воронков, Г.И. Воронкова, В.Н. Головина, Е.А. Климанов, В.И. Фамицкий. ФТП, **16** (5), 892 (1982).

- [6] V.V. Borimskii, K.D. Glinchuk, N.M. Litovchenko, Z.A. Salnik. Phys. Status Solidi A, **86**, 623 (1984).
- [7] Н.Ф. Ковтонюк, Ю.А. Концевой. *Измерения параметров полупроводниковых материалов* (М., Металлургия, 1970) с. 70.
- [8] W. Lerch, N.A. Stolwijk. J. Appl. Phys., **83** (3), 1312 (1998).
- [9] Y. Kamiura, Y. Takeuchi, Y. Yamashita. J. Appl. Phys., **87** (4), 1689 (2000).
- [10] N.T. Bagraev, L.S. Vlasenko, A.A. Lebedev. Phys. Status Solidi A, **91**, 165 (1985).

*Редактор Л.В. Беляков*

## **Features of development of an acceptor condition of gold in silicon with the thermo-donors**

**A.D. Kiryukhin**, V.V. Grigoriev, A.V. Zuev, V.V. Zuev

Moscow Engineering Physics Institute  
(State University),  
115409 Moscow, Russia

**Abstract** Influence of cyclical high-temperature furnacings and diffusion of gold in silicon with the inherent thermodonors on physical characteristics of the material has been investigated. The data analysis with slow cooling and quenching allows to draw a conclusion about the various mechanism of transformation of the thermodonors at a quenching and much cyclic heat treatment with slow cooling, and as well about of two different acceptor states of atoms of gold in lattice.