

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ В КРЕМНИИ

И.И.Колковский, А.М.Русецкий, В.В.Лукьяница
Белгосуниверситет, г. Минск

В данной работе представлены результаты исследований влияния высокотемпературной обработки и гамма-облучения на распределения легирующих примесей бора и фосфора в кремнии большого диаметра. Установлено, что в кристаллах *n*- и *p*-типа проводимости сразу после их выращивания значительная доля легирующих примесей может находиться в электрически неактивном состоянии (предположительно занимать междоузельное положение). Причем доля этих примесей, находящихся в электрически неактивном состоянии, хотя и различна в *n*- и *p*-Si, однако уменьшается от начала к концу в обоих слитках. Показано, что, проводя радиационно-термическую обработку кристаллов, можно активировать эту часть легирующих примесей и тем самым изменить их распределение по кристаллу.

1. Введение

В связи с переходом промышленности на выращивание монокристаллов кремния диаметром $\Phi \geq 150$ мм при одновременном ужесточении требований к их качеству возникла необходимость изучения различных типов дефектов и распределений легирующих примесей в таких кристаллах. Кристаллы большого диаметра ($\Phi \geq 150$ мм) проявляют ряд особенностей, в частности им свойственны повышенные скорости образования термодоноров (ТД) [1]. Кислородосодержащие термодоноры эффективно формируются при выращивании кристаллов по методу Чохральского, маскируя легирующую примесь фосфора в *n*-Si и компенсируя легирующую примесь бора в *p*-Si. Для устранения (отжига) ТД обычно проводят стабилизирующую термообработку при $T > 700^\circ\text{C}$. Что при этом происходит с легирующими примесями бора и фосфора достоверно неизвестно, хотя в некоторых кристаллах *n*-Si малого диаметра ($\Phi < 60$ мм) по не установленным причинам имело место превышение концентрации легирующей примеси фосфора над равновесной концентрацией свободных электронов. Известно также, что легирующие примеси взаимодействуют с вакансиями и междоузельными атомами, генерируемыми в кремний высокоэнергетическими частицами. Последнее может быть использовано для изучения свойств легирующих примесей и их распределений по кристаллу.

В связи с этим целью данной работы явилось изучение "поведения" легирующих примесей бора и фосфора в кремнии большого диаметра при отжиге термодоноров и облучении кристаллов высокоэнергетическими гамма-квантами.

2. Методика

Использовались кристаллы *n*- и *p*-Si ($\rho = 4,5 - 12$ Ом·см), выращенные в идентичных условиях методом Чохральского (скорость роста $v = 1,2$ мм/мин, диаметр слитков ~ 150 мм). По данным инфракрасной спектроскопии концентрация кислорода N_0 на оси слитков изменялась в интервале от $N_0 \sim 1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (начало слитка) до $N_0 \sim 9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (конец слитка). Стабилизирующая термообработка проводилась при $T = 750^\circ\text{C}$ в течение 0,5 часа. Для исключения образования термодоноров (ТД) использовался двухступенчатый режим охлаждения: до 500°C образцы охлаждались вместе с печью (температура 1000°C), а затем в течение 10 минут выдерживались в печи при 500°C .

$v_{\text{охл}} = 7 \cdot 10^{-2}$ град/мин); начиная с $T \sim 500^\circ\text{C}$ – в кварцевой трубе на воздухе ($v_{\text{охл}} = 300$ град/мин). Облучение проводилось гамма-квантами ^{60}Co ($T = 50^\circ\text{C}$) в интервале потоков $\Phi = (1-1,5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

Результаты получены из измерений методом Ван-дер-Пау температурных зависимостей коэффициента Холла (ТЗКХ) на образцах, размерами $10 \times 10 \times 0,6 \text{ мм}^3$, вырезанных из различных частей слитков. Обработка ТЗКХ проводилась по уравнению электронейтральности методом наименьших квадратов или по дифференциальной методике [2].

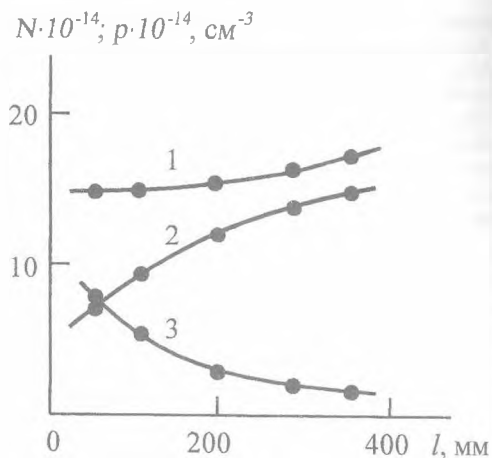


Рис.1. Продольные распределения концентраций бора (1), дырок (2) и компенсирующих донорных центров (3) в *p*-кремнии.

3. Результаты экспериментов

На рис.1 показаны продольные распределения концентрации легирующей примеси бора (N_b), компенсирующих донорных центров (N_d) и свободных дырок (p). Видно, что N_b и p увеличиваются от начала к концу слитка, а N_d уменьшается подобно уменьшению N_0 .

Из анализа ТЗКХ исходных и термообработанных образцов следует, что в исходных кристаллах *n*- и *p*-кремния присутствуют термодоноры ТД-1. Их концентрация уменьшается от начала к концу слитка. Поперечное сечение p коррелирует с распределением концентрации кислорода.

Термообработка p -кремния

кремнии уменьшается, а дырок в p -кремнии — увеличивается. Нетривиальным, однако, является тот факт, что экспериментально наблюдаемые значения концентрации электронов в отожженных образцах n -Si (n_{ann}) значительно превышают расчетные ее значения ($n_{cal} = n - N_{TD}$). Аналогичный эффект имеет место и в p -Si, где $p_{ann} = p + 2N_{TD}$. Превышение (Δn , Δp) реальной концентрации (n_{ann} , p_{ann}) над расчетной (n_{cal} , p_{cal}) по длине слитка проиллюстрировано на рис. 3. Видно, что независимо от типа проводимости кристаллов Δn и Δp максимальны в начале слитков и уменьшаются к их концу. Причем в начале слитков $\Delta n < \Delta p$, тогда как в конце имеет место обратное соотношение — $\Delta n > \Delta p$.

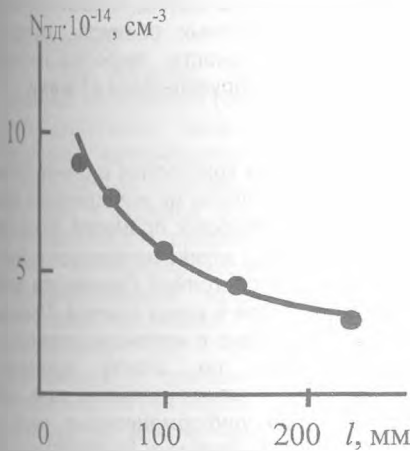


Рис.2. Продольное распределение концентрации термодоноров в n -кремнии.

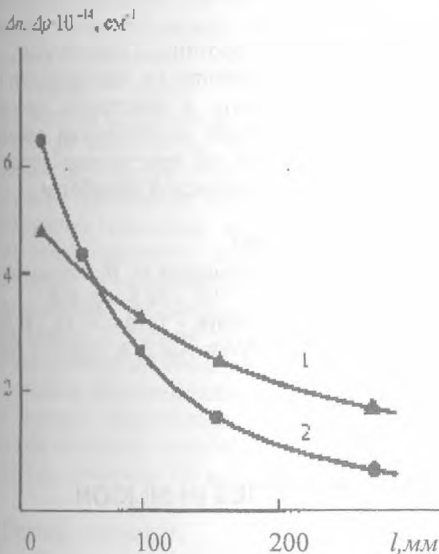


Рис.3. Превышение реальной концентрации носителей заряда над расчетной по длине слитков. Кривые: 1 — Δn (n -Si), 2 — Δp (p -Si).

и радиационного изменения концентрации бора η_B ($\eta_B = (N_B^o - N_B^p) \cdot \Phi^{-1}$) в термообработанных кристаллах p -Si.

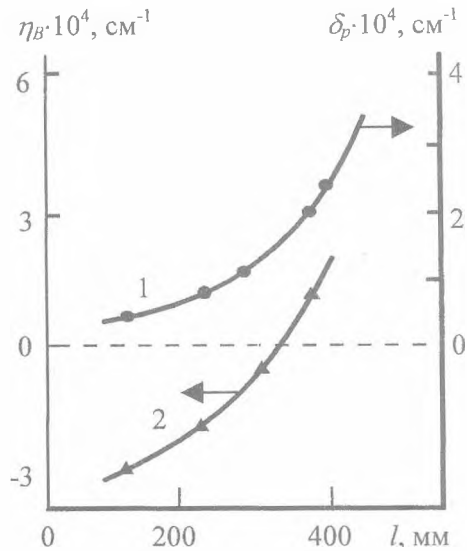


Рис.4. Продольные распределения скоростей удаления дырок (1) и радиационного изменения концентрации бора (2).

Видно, что δ_p и η_B увеличиваются от начала к концу слитка. Причем в начале слитка η_B имеет отрицательные значения, а в конце — положительные. Это означает, что под действием облучения концентрация электрически активного бора увеличивается ($\eta_B < 0$) в начале слитка, а в его конце — уменьшается ($\eta_B > 0$).

4. Обсуждение результатов

Полученные результаты могут быть объяснены, если предположить, что в исходных кристаллах кремния большого диаметра существенная часть легирующей примеси находится в электрически неактивном состоянии (в междоузельном положении). Приняв это допущение, становится очевидным, что причиной несоответствия между реальной и расчетной концентрациями носителей заряда в термообработанных кристаллах является переход при термообработке легирующих примесей (фосфор, бор) в электрически активное (узловое) состояние. В пользу этого свидетельствуют следующие факты:

1) непосредственно рассчитываемая из ТЗКХ концентрация "узлового" бора в термообработанных кристаллах p -Si выше, чем в исходных кристаллах;

2) если предположить, что изменения связаны с отжигом других (помимо бора) родосодержащих термодиффектов ("мелкими" энергетическими уровнями), то это также объясняет наблюдаемые эффекты.

чески неактивного бора может достигать ~ 30%, а в n-Si для фосфора эта величина составляет ~20%.

Полученные на облученных кристаллах данные свидетельствуют о том, что наряду с "термической" имеет место и радиационно-стимулированная активация легирующих примесей, то есть восстановление их электрической активности под действием облучения кристаллов. Прямым подтверждением этому является тот факт (рис. 4), что при облучении p-Si концентрация электрически активного бора в начальной части слитка увеличивается ($\eta_B < 0$).

Принципиально важным представляется вопрос о том, почему в исходных кристаллах кремния большого диаметра значительная (и различная в разных частях слитка) доля легирующих примесей может находиться в электрически неактивном состоянии.

Ответ на этот вопрос можно дать, учитывая термическую предысторию кристалла, количество и характер распределения фоновых примесей (кислорода, углерода). Как показывают проведенные оценки, исследуемые монокристаллы кремния большого диаметра выращивались в вакуумном режиме. Наличие избыточных вакансий и достаточно высокое содержание кислорода обуславливают интенсивную преципитацию кислорода на этапе посткристаллизационного охлаждения слитка при температурах ниже 1100 °C. Формирование преципитатов сопровождается эмиссией междоузельных атомов кремния. Последние могут агрегироваться в виде вторичных дефектов междоузельного типа [3]: примесно-дефектные скопления (ПДС) – кластеры междоузельных атомов, микродислокационные петли, а также термически устойчивые комплексы. Ясно, что эффективность образования ПДС определяется не только содержанием кислорода и углерода, но и длительностью пребывания кристалла при температурах 1100÷600°C, которая больше для слитков большого диаметра и уменьшается от начала к концу слитка при его выращивании с постоянной скоростью.

Следствием этого являются неоднородный характер распределения ПДС по слитку и, возможно, различия в их размерах. Этому же способствует неоднородное распределение кислорода вдоль слитка, выявленное по инфрокрасной спектроскопии и по распределению ТД-1.

Сформировавшиеся таким образом ПДС междоузельного типа в свою очередь сами являются источниками междоузельных атомов кремния, в результате взаимодействия которых с атомами легирующих примесей, последние теряют свою электрическую активность. Так как в начале слитка (максимальные концентрация кислорода и время охлаждения) "емкость" источников междоузельных атомов (высокая концентрация ПДС и большие их размеры) выше, чем в конце, то должна быть и больше доля неактивированных атомов примеси в исходных кристаллах, что и наблюдается на эксперименте (Рис. 3). Различия в доли неактивированных атомов бора и фосфора (например, в начале слитка) связаны, на наш взгляд, с различиями в величинах их ковалентных радиусов, которые определяют эффективность деформационного взаимодействия с междоузельными атомами.

5. Заключение

Установлено, что в кристаллах кремния большого диаметра сразу после их выращивания значительная доля легирующих примесей фосфора (~20%) и бора (~30%) может находиться в электрически неактивном состоянии. Причем эта доля уменьшается от начала к концу слитков. Предполагается, что это связано с наличием неоднородно распределенных по слитку примесно-дефектных скоплений междоузельного типа, создающих внутренние деформационные поля в кристалле. При термообработке ($T=750^\circ\text{C}$) исходных кристаллов происходит активация легирующих примесей. Найдено, что кроме "термической" имеет место радиационно-стимулированная активация легирующих примесей при облучении исходных и термообработанных кристаллов.

В связи с этим появляется практическая возможность видоизменять в некоторых пределах характер распределения электрически активных легирующих примесей по кристаллам посредством радиационно-термической обработки.

Список литературы

1. Бабицкий Ю. М., Васильева М. В., Гринштейн П. М. и др. // ФТП. – 1991. – Т. 25. – № 5. – С. 838.
2. Hoffman H. I. // Appl. Phys. – 1979. – V. 19. – P. 307.
3. Колковский И. И., Лукьяница В. В. // ФТП. – 1997. – Т. 31. – № 4. – С. 405.

RADIATION-THERMAL ACTIVATION OF ALLOYED IMPURITIES IN SILICON

I.I.Kolkovskii, A.M.Rusetski, V.V.Lukjanitsa
Belorussian State University, Minsk

The results of investigations of the influence hightemperature treatment ($t = 750^\circ\text{C}$) and gamma-radiation on the distribution of alloyed impurities of boron and phosphorus in n- and p-silicon ($\rho = 4,5 - 12 \text{ Om.sm}$) of greater diameter ($\Phi \approx 150 \text{ mm}$) are shown in the above study. The results have been obtained from the measurements using the method Van-der Pau of temperature (78-400 K) dependencies of the Hall coefficient. It has been established that on thermal treatment alongside with annealing growing thermodonors activation of that part of alloyed impurities of boron and phosphorus which was in electrically non-active state in initial crystals occurs. Though the part of these impurities that are in electrically non-active states is different in n- and p-Si, it decreases from the beginning to the end in both ingots. Besides "thermal" radiation-induced activation of impurities takes place in gamma-radiation of initial and thermo-treated crystals. The interpretation of the results is connected with the presence of impurity – defect accumulations heterogeneously distributed according to the initial distribution of alloyed impurity of boron and phosphorus in their composition in interstitial position.

The regularities established give the possibility to change within the certain limits the distribution of alloyed impurities in crystals using radiation - thermal treatment