

ОБРАЗОВАНИЕ И ОТЖИГ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ n-Si, СОДЕРЖАЩИХ МЕДЬ

И.Ф. Медведева, В.П. Маркевич, Л.И. Мурин

Объединенный Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 19. Тел. 284-13-08, E-mail: medvedeva@ifftp.bas-net.by

Методами эффекта Холла и релаксационной емкостной спектроскопии исследованы процессы радиационного дефектообразования в выращенных по методу Чохральского кристаллах кремния (Cz-Si) n-типа, содержащих примесные атомы меди. Установлено, что как в кристаллах Cz-Si:Cu, так и в аналогичных кристаллах не содержащих меди, доминирующими электрически активными дефектами, введенными облучением электронами при комнатной температуре, являются комплексы вакансия-кислород (VO) и дивакансия (V_2). Найдено, что отжиг комплексов VO и V_2 в кристаллах Cz-Si:Cu происходит в интервалах температур на 100-150 °C ниже по сравнению с температурами отжига этих центров в кристаллах Si без меди. Наблюдаемый эффект связывается с взаимодействием подвижных атомов меди с радиационными дефектами вакансионного типа.

Введение

Примесные атомы переходных металлов Cu, Ni и Fe являются быстродиффундирующими в кристаллах кремния и могут легко проникать в структуры на основе Si из внешней среды [1,2]. Эти примеси считаются опасными в технологии производства приборов на основе кремния, так как они обладают достаточно высокой растворимостью и ответственны за образование ряда электрически активных дефектов в кристаллах Si. В работах [3-5] предполагалось, что примеси переходных металлов могут быть ответственными за ускоренный отжиг основных радиационных центров и формирование новых электрически активных комплексов в кристаллах Si, облученных электронами.

В данной работе исследуется влияние примеси меди на образование и отжиг радиационных дефектов и формирование глубоких компенсирующих центров в кремнии.

Методика эксперимента

Исследовались кристаллы кремния ($N_p = 6,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), полученные методом Чохральского (n-Cz-Si). Содержание углерода и кислорода по данным оптических измерений составляло $N_0 = 1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $N_C = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Примесь Cu вводилась в образцы кремния посредством диффузии из осажденной на поверхности пленки Cu при температуре 600 °C в течение 1 часа. Согласно литературным данным [1,2], такая термообработка может приводить к введению до $1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ межузельных атомов меди в кремний. Аналогичную термообработку (ТО) проходили контрольные образцы без пленки Cu на поверхности. Образцы облучались быстрыми электронами ($E = 4 \text{ МэВ}$) при комнатной температуре. Изохронные отжики облученных и необлученных образцов проводились в диапазоне температур 50-400 °C с интервалом 25 °C в течение 30 минут. Для исследования электрически активных дефектов, образующихся в кристаллах Si в результате проведенных обработок, измерялись температурные зависимости коэффициента Холла и спектры релаксации емкости на диодах Шоттки.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Анализ температурных зависимостей концентрации носителей заряда (ТЗКН) в исходных, контрольных (термообработанных при $T = 600 \text{ °C}$) и легированных примесью меди образцах показал, что проведенные термообработки не приводили к введению в кристаллы электрически активных комплексов с концентрациями выше $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Последующий изохронный отжиг термообработанных кристаллов в диапазоне температур 50-400 °C также не приводил к заметным изменениям в ТЗКН. Анализ ТЗКН кристаллов, облученных электронами, показал что облучение приводило к введению центров с уровнями $E_C-0,12$, $E_C-0,17$, $E_C-0,2$ и $E_C-0,4 \text{ эВ}$ во всех трех видах исследуемых образцов. Сопоставление полученных результатов по положению уровней и скоростей введения центров с известными литературными данными, [3-10], позволило приписать наблюдаемые уровни комплексам межузельный атом кремния – димер кислорода $\{I-O_2(-/0)\}$, вакансия-кислород (А-центр) $\{VO(-/0)\}$, и дивакансия $\{V_2(-/-) \text{ и } V_2(-/0)\}$, соответственно. Установлено, что предельные ТО и легирование атомами меди практически не влияют на эффективность введения доминирующих радиационных центров. Однако последующие эксперименты по изохронному отжигу облученных кристаллов показали, что реакции дефектов при отжиге существенно отличаются в исходных и термообработанных кристаллах.

Найдено, что отжиг А-центра в кристаллах, прошедших ПТО, смещен в область более низких температур по сравнению с отжигом этого комплекса в кристаллах, не подвергавшихся ТО. На рисунке 1а показано изменение концентрации дефектов с уровнем $E_C - 0,17 \text{ эВ}$ ($D_{0,17}$) в процессе 30-минутного изохронного отжига для исходного образца (кривая 1), образца, прошедшего ТО при $T = 600 \text{ °C}$ (кривая 2) и образца, легированного атомами меди (кривая 3). В исходном кремнии отжиг $D_{0,17}$ происходит в области температур 320-380 °C. В кристаллах, прошедших ПТО, стадия отжига А-центров незначительно смещена в область более низких температур. В кристаллах Si, содержащих Cu, стадия отжига А-центра наблюдается при $T = 200-300 \text{ °C}$, т.е. эта стадия смеще-

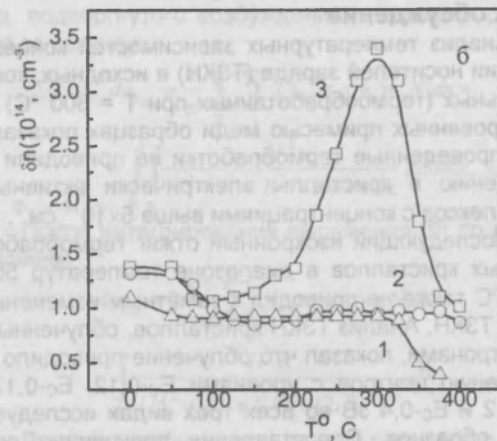
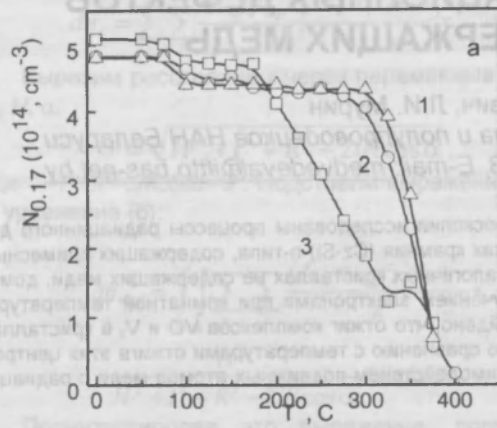


Рис. 1а, б. Зависимости концентрации дефектов с уровнем $E_c-0.17$ эВ (а) и удаленных носителей при $T_{изм}=300$ К (б) в процессе 30-минутного изохронного отжига в кристаллах Si, облученных электронами с энергией 4 МэВ дозой $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. 1 – исходный; 2 – термообработанный при температуре 600 °C в течение 60 минут; 3 – легированный примесями Cu при 600 °C. Данные получены из анализа ТЗКН.

на приблизительно на 100 °C по сравнению с таковой в исходных кристаллах. Одновременно с уменьшением концентрации А-центров при отжигах в этом интервале температур в кристаллах Si:Cu наблюдалось значительное уменьшение концентрации носителей заряда при температуре измерения ($T_{изм}$) 300 К (рис. 1б). Установлено, что это уменьшение связано с введением глубоких компенсирующих центров (ГКЦ). Концентрация образующихся ГКЦ составляла ~50% от содержания А-центров в облученных кристаллах. Формирование ГКЦ в исходных и контрольных кристаллах не наблюдалось. Отжиг ГКЦ в кристаллах Si:Cu происходит в интервале температур 300-400 °C. Одновременно с отжигом ГКЦ наблюдалось небольшое возрастание концентрации дефекта с уровнем $E_c-0.17$ эВ (рис. 1а и 1б).

Анализ спектров релаксации емкости (РЕ) в образцах, прошедших ТО при 600 °C, показал, что проведенные обработки не привели к введению в заметных концентрациях ($> 10^{11} \text{ см}^{-3}$) центров с глубокими уровнями в интервале энергий от $E_c-0.05$ эВ до середины запрещенной зоны. Лишь в

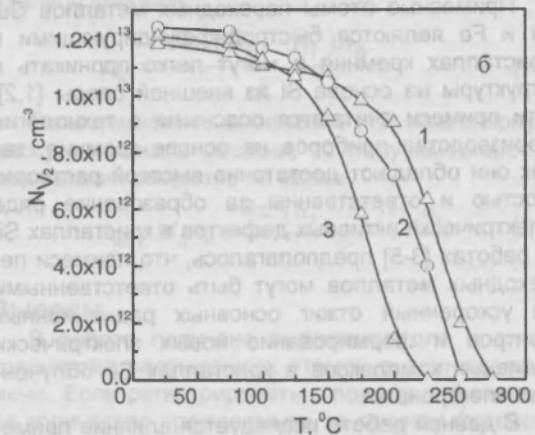
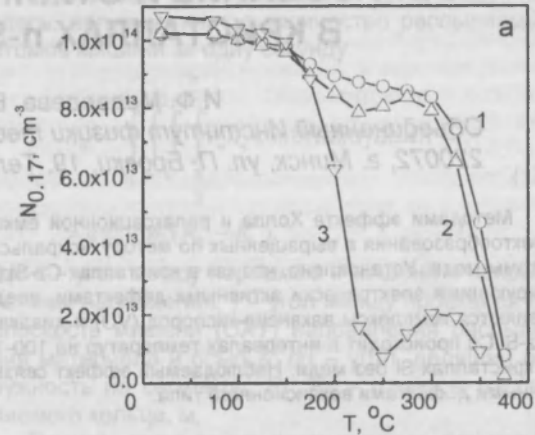


Рис. 2а, б. Изменения концентрации комплексов вакансия-кислород (а) и дивакансии (б) в процессе 30-минутного изохронного отжига в кристаллах Si, облученных электронами с энергией 4 МэВ дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. 1 – исходный; 2 – термообработанный при температуре 600 °C в течение 60 минут; 3 – легированный примесями Cu. Данные получены из анализа спектров релаксации емкости.

спектре образца, легированного медью, наблюдался широкий слабый пик с максимумом при температуре около 205 К. Сравнение полученного спектра с приведенными в литературе показывает, что этот пик может быть связан с преципитатами атомов Cu в Si [1,2].

Анализ спектров РЕ облученных образцов исходного и термообработанного кремния показал, что облучение привело к введению во все образцы ловушек E_1-E_4 , уровни энергии которых расположены у $E_c-0.125$ эВ, $E_c-0.165$ эВ, $E_c-0.24$ эВ и $E_c-0.42$ эВ, соответственно. Сопоставление полученных спектров РЕ и определенных характеристик ловушек с известными данными по дефектам, вводимым электронным облучением в кристаллы n-Cz-Si [6-10], позволило приписать ловушки E_1 и E_2 акцепторным уровням комплексов I-O₂ и VO. Ловушки E_3 и E_4 были приписаны второму и первому акцепторным уровням дивакансии [7-10], соответственно. Интенсивности пиков и, соответственно, концентрации центров, связанных с доминирующими ловушками, практически одинаковы во всех трех спектрах. Это свидетельствует о том, что проведенные ТО с введением и

без введения Cu в образцы не повлияли существенно на дефектообразование при облучении.

Проведенные ТО и легирование образцов Si атомами Cu не оказывают существенного влияния на отжиг комплекса I-O_2 . Этот комплекс исчез полностью во всех исследованных образцах после отжига при 125 °C. Анализ изменений в спектрах РЕ при отжигах показал, что проведенные ТО и легирование образцов Si медью существенно повлияли на отжиг вакансионных комплексов, VO и V_2 . Изменения концентраций комплексов VO и V_2 в исследованных образцах в процессе изохронного отжига приведены на рисунках 2а и 2б. Как видно из рисунка 2а, основная стадия отжига комплекса VO в кристалле Si, не подвергавшегося ТО, имеет место в области температур 325-375 °C, в хорошем соответствии с результатами, полученными методом Холла. В кристаллах, прошедших ТО при 600 °C, эта стадия сдвигается в область более низких температур. Наиболее ярко этот эффект проявился в образце, легированном медью. Основная стадия отжига комплекса VO в этом образце имеет место в интервале температур 175-225 °C, который на 150 °C ниже по сравнению с таковым для исходного материала. Одновременно с исчезновением комплекса VO в процессе изохронного отжига наблюдалось введение дефекта $\text{E}_{\text{Cu-5}}$ с глубоким акцепторным уровнем. Из анализа графика Аррениуса для скоростей эмиссии электронов с этой ловушки было найдено, что уровень энергии этого центра расположен у $\text{E}_\text{c}-0,60$ эВ. Найдено, что центр $\text{E}_{\text{Cu-5}}$ характеризуется сравнимыми скоростями эмиссии и сечениями захвата электронов и дырок, и, таким образом, является эффективным центром рекомбинации носителей заряда. Согласно предварительному анализу существует анти-корреляция в изменениях концентраций комплекса VO и центра $\text{E}_{\text{Cu-5}}$ при изохронном отжиге. Это позволяет предположить, что комплекс $\text{E}_{\text{Cu-5}}$ образуется на основе комплекса VO в кристаллах Si, легированных Cu.

Как видно из рис. 2б, отжиг V_2 также происходит ускоренно в термообработанных при 600 °C кристаллах Si. Стадия отжига V_2 в кристалле, легированном Cu, сдвинута примерно на 50 °C в область более низких температур. Анализ спектров РЕ показал, что одновременно с отжигом V_2

в кристаллах Si:Cu наблюдается введение центров $\text{E}_{\text{Cu-6}}$ с уровнем у $\text{E}_\text{c}-0,17$ эВ. Полученные данные позволяют предположить, что этот центр связан с комплексом, образующимся в результате взаимодействия подвижных атомов Cu с дивакансиями.

Заключение

Проведенные исследования облученных кристаллов Si, содержащих медь, позволяют предположить, что ускоренный отжиг комплексов VO и V_2 в Si:Cu связан со взаимодействием этих комплексов с подвижными атомами Cu, которые при температурах выше 100 °C освобождаются с электрически нейтральных Cu-содержащих комплексов. Ловушки с уровнями у $\text{E}_\text{c}-0,60$ эВ ($\text{E}_{\text{Cu-5}}$) и $\text{E}_\text{c}-0,17$ эВ ($\text{E}_{\text{Cu-6}}$), наблюдаемые в облученных кристаллах Si:Cu, приписаны комплексам Cu-VO и Cu-V_2 , соответственно.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (проект Ф06-291).

Список литературы

1. Istratov A.A., Weber E.R. // Appl. Phys. A. - 1998. - Vol. 66, N1. - P.123.
2. Myers S.M., Seibt M., Schroter W. // J. Appl. Phys. - 2000. - Vol. 88, N 7. - P. 3795.
3. Медведева И.Ф., Макаренко Л.Ф., Маркевич В.П., Мурин Л.И. // Известия АН БССР. -1991. -№3. -С.19.
4. Медведева И.Ф., Мурин Л.И., Маркевич В.П., Коршунов Ф.П., Литвинко А.Г., Макаренко Л.Ф. // Труды 13-ого Междун совещ. «Радиационная физика твердого тела». Севастополь, 2003, С. 425.
5. Комаров Б.А. // ФТП.-2004.-Т.38, N10.-С.1079.
6. Watkins G.D., Corbett J.W. // Phys. Rev.- 1961-Vol.12, N4 - P. 1001.
7. Brotherton S.D. and Bradley P. // J. Appl. Phys. - 1982-Vol. 53, N 8. - P. 5720.
8. Watkins G.D. and Corbett J.W // 1965 - Vol. 138, N 2A. - P. A543.
9. Markevich V.P., Peaker A.R., Lastovskil S.B., Murin L.I. and Lindstrom J.L. // J. Phys.: Condens. Matter. - 2003 - Vol. 15. - P. S2779-S2789.
10. Markevich V.P., Murin L.I., Lastovskil S.B., Medvedeva I.O.F., Komarov B.A., Lindstrom J.L. and Peaker A.R. // J. Phys.: Condens. Matter.-2005 - Vol. 17. - P. S233.

FORMATION AND ANNEALING OF RADIATION-INDUCED DEFECTS IN n-Si CRYSTALS CONTAINING COPPER

I.F. Medvedeva, V.P. Markevich, L.I. Murin

Joint Institute of Solid State and Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Belarus
(220072 Minsk, P. Brovka str. 19. E-mail: medvedeva@iftp.bas-net.by)

Radiation-induced defect reactions have been studied by means of Hall effect method and deep level transient spectroscopy in Czochralski-grown silicon (Cz-Si) crystals containing copper impurity atoms. It has been found that vacancy-oxygen (VO) pair and divacancy (V_2) are dominant electrically active defects induced by irradiations with 4 MeV electrons at room temperature in Cz-Si:Cu crystals as well as in similar crystals without Cu contamination. Disappearance of the VO and V_2 complexes in Cz-Si:Cu crystals occurs in the temperature ranges that are 100-150 °C lower compared to those in uncontaminated crystals. It is argued that the observed enhanced annealing of the VO and V_2 centers in Cz-Si:Cu is associated with interactions of mobile Cu atoms with vacancy-related radiation-induced defects.