

## РОЛЬ ПОЛЕВЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЕРМОДОНОРОВ В КРЕМНИИ МЕТОДОМ DLTS

Б. А. Комаров, Ф. П. Коршунов, Л. И. Мурин

Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Беларуси, 220072, Минск, Беларусь  
(Получена 22 июня 1993 г. Принята к печати 4 октября 1993 г.)

На примере двухзарядных термодоноров в кремнии рассмотрено влияние неэкспоненциальности релаксационных процессов емкости на точность определения концентрации центров с притягивающим кулоновским потенциалом методом DLTS. Показано, что наличие полевой зависимости скорости термической эмиссии носителей с уровней таких центров (эффект Пула—Френкеля) может приводить к существенному (в 2—4 раза) понижению амплитуды DLTS-сигнала.

### Введение

Хорошо известно, что отжиг кристаллов кремния, полученных методом Чохральского, в области температур 300—500 °С приводит к генерации серии двухзарядных донорных центров, т. е. термодоноров (ТД), с энергетическими уровнями  $E(0/+)=E_c-(0.05\div 0.07)$  эВ и  $E(+/++)=E_c-(0.12\div 0.16)$  эВ (см., например, обзор [1] и ссылки там). Данные комплексы формируются на основе кислородсодержащих центров зарождения путем последовательного присоединения подвижных структурных единиц (вероятнее всего, атомов кислорода [2]), причем с увеличением размера комплексов их энергия ионизации уменьшается. Эффективность образования ТД наиболее существенно зависит от содержания кислорода и термической предыстории кристаллов. В некоторых кристаллах даже кратковременные обработки при  $T=40\div 500$  °С могут приводить к генерации ТД в значительных концентрациях (до  $10^{15}$  см<sup>-3</sup> и выше). Поскольку ряд заключительных технологических операций при изготовлении приборов на основе Si (металлизация, сборка и т. д.) проводится в области температур формирования ТД [3], неконтролируемое введение этих дефектов может приводить к существенным изменениям выходных параметров готовых приборов. В связи с этим возникает острая необходимость в разработке оперативных методов контроля содержания ТД в кремниевых кристаллах и структурах. Для решения данной задачи представляется целесообразным использование метода нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) [4, 5], получившего в последнее время широкое распространение.

Однако, как следует из литературных данных по исследованию термодоноров в Si с помощью DLTS [6–11], абсолютные значения концентрации ТД  $N_{TD}$ , определяемые этим методом, оказываются значительно ниже (в несколько раз [6, 7], и даже на порядок [8–11]), чем  $N_{TD}$ , получаемые с помощью других методов (эффект Холла, удельная проводимость, вольт-фарадные характеристики) на тех же кристаллах. В [6, 10, 11] предполагается, что такое различие может быть связано с погрешностью в определении концентрации

ТД методом DLTS. В связи с этим в настоящей работе на примере ТД проведено рассмотрение основных факторов, определяющих точность определения концентрации центров с притягивающим кулоновским потенциалом из измерений DLTS. Следует отметить, что в целом в весьма обширной литературе по нестационарной емкостной спектроскопии методическим вопросам определения концентрации глубоких центров (ГЦ) не уделялось достаточного внимания. В частности, в литературе даже встречаются спектры DLTS [12-14], где по оси ординат откладывается концентрация ГЦ  $N_t$ , отражая тем самым несуществующую (фиктивную) температурную зависимость  $N_t(T)$ .

## 1. Об определении концентрации ГЦ из DLTS-измерений

В методе DLTS, как и в других методах емкостной спектроскопии, концентрация ГЦ обычно определяется по стандартной формуле [4, 5]

$$N_t = \frac{2\Delta C_0}{C_{st}} N_d \quad (1)$$

где  $N_d$  — концентрация основной легирующей примеси,  $C_{st}$  — стационарная емкость диода, находящегося под постоянным обратным смещением  $U_R$  (при  $t \rightarrow \infty$ ),  $\Delta C_0$  — отклонение емкости от стационарного значения в момент снятия импульса заполнения  $U_p$  (при  $t = 0$ ).

В DLTS-измерениях экспериментально находится температурная зависимость величины  $\Delta C_{21}$ , которая в случае экспоненциального процесса релаксации емкости, характеризующегося постоянной времени  $\tau$ , связана простым соотношением с  $\Delta C_0$ :

$$\Delta C_{21} = \Delta C_0 L, \quad (2)$$

где  $L$  — нормализованный DLTS-сигнал Лэнга:

$$L = \exp(-t_1/\tau) - \exp(-t_2/\tau). \quad (3)$$

Максимальное значение  $L_M$  (амплитуда сигнала) определяется только соотношением времен  $t_1$  и  $t_2$ , формирующих «окно скоростей» эмиссии, т. е. величиной  $\beta = t_2/t_1$ :

$$L_M = \beta^{1/(1-\beta)} - \beta^{\beta/(1-\beta)}. \quad (4)$$

Это позволяет легко находить  $\Delta C_0$  по величине  $L_M$  и экспериментально измеренному максимальному значению  $\Delta C_{21}^{(M)}$  в соответствии с формулой (2).

Измерив  $C_{st}$  и определив  $N_d$  (например, из вольт-фарадных характеристик), концентрацию ГЦ находят по формуле (1).

Как отмечалось Лэнгом [5], метод окна скоростей работает и в случае неэкспоненциальных переходных процессов, однако в этом случае использование стандартных формул типа (2)–(4) может приводить к большим погрешностям в определении как параметров центров, так и их концентрации. В то же время на практике этот момент не всегда учитывается, хотя в действительности релаксация емкости очень часто является неэкспоненциальной. К неэкспоненциальности может приводить наличие ловушек с близкорасположенными уровнями, а также градиент скоростей эмиссии носителей с ловушек по глубине обедненного слоя, обусловленный градиентом электрического поля обратно смещенного  $p-n$ -перехода. Влияние именно этих факторов на точность определения концентрации термодоноров в Si и было рассмотрено нами, поскольку ТД представляют собой семейство центров с близкорасполо-

женными уровнями [1] и имеют ярко выраженную полевую зависимость скорости эмиссии электронов [6, 15].

## 2. Роль энергетического спектра уровней ТД

В экспериментах по низкотемпературному ИК поглощению было обнаружено более 10 разновидностей гелиоподобных донорных центров, последовательно образующихся в процессе отжига кристаллов Si(O) при  $T \leq 500^\circ\text{C}$  [1]. Положение энергетических уровней данных центров отличается незначительно: в частности, при переходе от  $n$ -го уровня термодоноров (ТД- $n$ ) к  $(n+1)$ -му уровню ( $n=1, 2, \dots, N; N \geq 10$ ) изменение энергии связи второго электрона составляет около 4 мэВ. Соответственно при исследовании термообработанных кристаллов (структур) Si(O) методом DLTS результирующий сигнал будет представлять суперпозицию сигналов от всех типов ТД, присутствующих в кристалле. Согласно [16], результирующий DLTS-сигнал  $S$  для одноименных (электронных) ловушек можно описать выражением

$$S = \sum_{i=1}^N S_i = \sum_{i=1}^N g_i [\exp(-t_1/\tau_i) - \exp(-t_2/\tau_i)], \quad (5)$$

где  $N$  — число типов ловушек,  $g_i$  — относительная концентрация  $i$ -й ловушки,  $\tau_i$  — постоянная термоэмиссии  $i$ -й ловушки:

$$\tau_i^{-1} = N_c \sigma_i v_{th} \exp(-\Delta E_i/kT), \quad (6)$$

где  $N_c$  — эффективная плотность состояний в зоне проводимости,  $v_{th}$  — средняя тепловая скорость электронов,  $\Delta E_i = E_c - E_i$  — глубина залегания уровня  $E_i$   $i$ -й ловушки,  $\sigma_i$  — сечение захвата электронов на данный уровень.

Вследствие существенного отличия скоростей формирования отдельных типов ТД в термообработанных кристаллах Si(O) в соизмеримых концентрациях всегда присутствует только 2÷3 типа ТД [1, 17, 18]. Поэтому мы рассмотрели формирование DLTS-сигнала только от группы из трех первых типов ТД ( $n=1, 2, 3$ ), которые обычно доминируют при начальных временах отжига [18]. Энергии ионизации данных центров (переход в двукратно-ионизованное состояние)<sup>1</sup> были взяты из работы [1] и приведены в таблице. Сечения захвата электронов принимались одинаковыми для всех центров и равными  $10^{-13} \text{ см}^{-2}$  [9]. Соотношения между относительными концентрациями доноров типа ТД- $n$ , для которых рассчитывались модельные спектры DLTS (случаи  $g_i^a, g_i^b, g_i^c$  в таблице), выбирались типичными для начальных времен отжига при  $T = 400 \div 450^\circ\text{C}$ .

На рис. 1 представлен один из модельных спектров (случай  $g_i^b$ ), рассчитанный по формуле (5). Величина  $S_M$  соответствует максимуму суммарного DLTS-сигнала. Как видно из рисунка, результирующий спектр (обозначен буквой  $S$ ), построенный для лучшего спектрального разрешения при  $\beta = 2$  [19], имеет вид одиночной линии без видимых особенностей формы типа седловин или перегибов. При этом амплитуда результирующего сигнала составляет около 85% от суммы амплитуд компонент. При других соотношениях кон-

<sup>1</sup> Формирование DLTS-сигнала, обусловленного эмиссией первого электрона с уровня  $E(0/+)$ , не рассматривалось, поскольку этот сигнал перекрывается сигналом от легирующей примеси (фосфора) и, кроме того, наблюдается в температурной области «вымораживания» свободных носителей.

Тип ТД	$E_c - E_i$ , эВ	$g_i^a$	$g_i^b$	$g_i^c$
ТД-1	0.156	1	1	1
ТД-2	0.150	1	3	5
ТД-3	0.144	0.2	2	5
$\delta S_M$	—	0.137	0.149	0.129

Примечание.

$$\delta S_M = \left( \sum_{i=1}^3 S_i^{(M)} - S_M \right) / \sum_{i=1}^3 S_i^{(M)}, \quad S_i^{(M)} - \text{амплитуда сигнала } S_i.$$

центратий ТД различие в величине  $S_M$  и  $\sum_{i=1}^3 S_i^{(M)}$  было также заметным и составляло 13—14% (см. таблицу). Однако эти отличия, хотя и являются заметными, не объясняют тех больших погрешностей в определении концентрации ТД, которые наблюдались в экспериментах [6—11]. К таким погрешностям, как будет показано дальше, может приводить зависимость скорости эмиссии электронов от электрического поля  $p$ — $n$ -перехода.

### 3. Роль градиента электрического поля $p$ — $n$ -перехода

Приложение сильных электрических полей к полупроводниковым кристаллам (структурам) может приводить к существенному изменению скорости термической эмиссии с уровней ловушек, особенно для центров с притягивающим кулоновским потенциалом. Энергия ионизации таких центров в электрическом поле с напряженностью  $E$  понижается вследствие эффекта Пула—Френкеля (одномерный случай) на величину

$$\Delta\varphi = 2e \left( \frac{ZeE}{\varepsilon} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

где  $Ze$  — заряд ионизованного центра,  $\varepsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника (для Si  $\varepsilon = 11.7$ ).

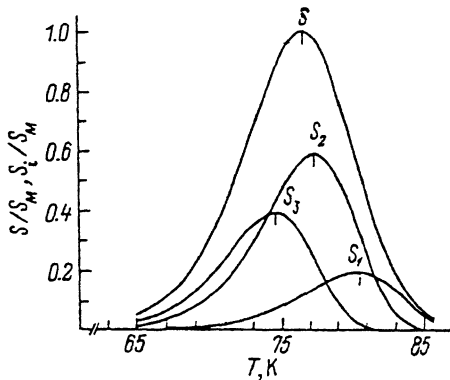


Рис. 1. Формирование линии DLTS-спектра «семейством» ТД- $n$  (случай  $g_i^b$  в таблице).  $t_1 = 10^{-3}$  с,  $\beta = 2$ .

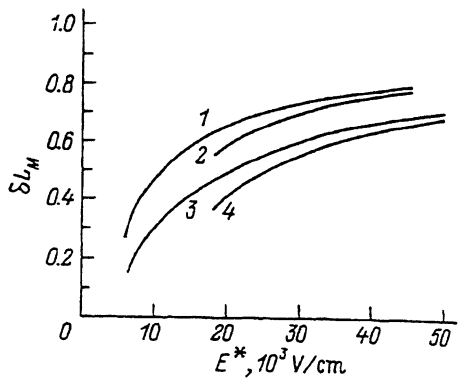
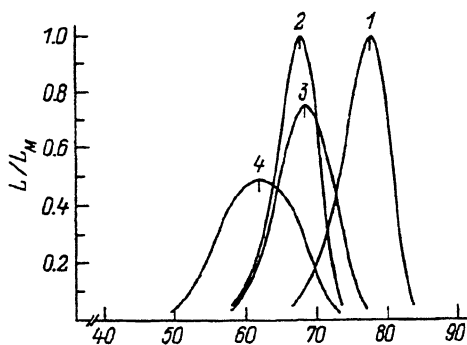


Рис. 2. Модельные DLTS-спектры для ТД-2 ( $E_T - E_C = 0.15$  эВ,  $\sigma = 10^{-13}$  см<sup>2</sup>,  $Z = 2$ ,  $U_T = 10$  В). 1 —  $\tau = f(E)$ ; 2 —  $\tau = f(E^*)$ ; 3, 4 —  $\tau_n = f(E_D)$ .  $N_d \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>: 1—3—1, 4—10.  $L_M$  — амплитуда сигнала при  $\tau = f(E)$ .

Рис. 3. Влияние электрического поля на изменение амплитуды Лэнга  $\delta L_M$  для ТД-2 ( $Z = 2$ ) и для донорного центра с  $E_T - E_C = 0.15$  эВ ( $Z = 1$ ).  $Z$ : 1, 2—2, 3, 4—1;  $N_d \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>: 1, 3—1, 2, 4—10.

Соответственно скорость термической эмиссии электронов  $e_n$  в поле  $E$ , если пренебречь возможной полевой зависимостью предэкспоненциального фактора в (6), возрастает в  $\exp(\Delta\varphi/kT)$  раз, т. е.

$$e_n = \tau^{-1}(E) = \tau^{-1}(0) \exp(\Delta\varphi/kT), \quad (8)$$

где  $\tau^{-1}(0)$  определяется выражением (6).

Следует отметить, что увеличение скорости термоэмиссии в электрическом поле наблюдалось неоднократно на эксперименте для ряда дефектов (см., например, [6–8, 15, 20–23] и ссылки там). Типичным проявлением данного эффекта является сдвиг линий DLTS в область низких температур с ростом  $E$ . На рис. 2 показаны модельные спектры для двухзарядного ТД-2, рассчитанные без учета влияния поля (кривая 1) и с учетом понижения барьера термоэмиссии в среднем поле  $E^*$  обратно смещенного  $p$ – $n$ -перехода (кривая 2). Как видно из рисунка, учет влияния  $E^*$  приводит к сдвигу линии в низкотемпературную область. При этом изменений формы линии и амплитуды сигнала не наблюдается. В то же время, как показывает анализ экспериментальных данных, приведенных в [7], амплитуда нормированного DLTS-сигнала, соответствующего эмиссии электронов с уровня термодонора  $E(+/+)$ , заметным образом зависела от величина  $E^*$ . Зависимость формы линии и амплитуды DLTS-сигнала от  $E^*$  наблюдалась также в [23] при исследовании полевых зависимостей скорости термоэмиссии с уровней А-центра и золота в кремнии.

Как уже отмечалось выше, к такому эффекту может приводить наличие градиента напряженности электрического поля в области термической эмиссии. Поскольку величина  $E$  является функцией координаты [24], соответствующей функцией координаты будет и величина  $e_n$ . В частности, как показано в [20], для однозарядного донора с уровнем  $E_T = E_C - 0.17$  эВ отношение величин  $e_n$  в крайних слоях области термоэмиссии резкого асимметричного  $p$ – $n$ -перехода с уровнем легирования базы  $N_d = 10^{15}$  см<sup>-3</sup> составляло  $\sim 500$  при  $U_R = 20$  В и  $T = 77$  К. Такое пространственное распределение скоростей термоэмиссии с одних и тех же ловушек приводит к явно выраженной неэкспоненциальности процесса релаксации емкости  $p$ – $n$ -перехода. Для моделирования DLTS-спектров в этом случае мы использовали метод разбиения области термоэмиссии  $p$ – $n$ -перехода по слоям, развитый в [20, 21]. Согласно этому методу, релаксационный процесс может быть представлен как мультиэкспоненциальный

спад, каждая компонента которого характеризуется постоянной времени  $\tau_n$ , определяемой величиной напряженности электрического поля  $E_n$  в  $n$ -м слое, т. е.

$$\Delta C(t) = \Delta C_0 [1 - k^2 - 2k_1(1 - k)]^{-1} \sum_{n=1}^m A_n \exp(-t/\tau_n), \quad (9)$$

где  $k = [U_c / (U_R + U_c)]^{1/2}$ ,  $k_1 = [\Delta F / e(U_R + U_c)]^{1/2}$  — коэффициенты, характеризующие ширину области термоэмиссии с уровня  $E_i$ ,  $\Delta F = E_i - F_n$  — разность положений уровня дефекта и квазиуровня Ферми  $F_n$  на границе области пространственного заряда и области электронейтральности,  $A_n = (1 - k)m^{-1} \times [2(k - k_1) + (1 - k)(2n - 1)m^{-1}]$  — коэффициент, определяющий парциальный вклад  $n$ -го слоя в общий переходный процесс,  $m$  — число слоев.

На основании (9) можно получить выражение для нормализованного DLTS-сигнала:

$$L = \frac{\Delta C_{21}}{\Delta C_0} = [1 - k^2 - 2k_1(1 - k)]^{-1} \sum_{n=1}^m A_n [\exp(-t_1/\tau_n) - \exp(-t_2/\tau_n)]. \quad (10)$$

На рис. 2 (кривые 3, 4) представлены модельные DLTS-спектры для ТД-2, рассчитанные по формуле (10) для  $p$ - $n$ -структур с  $N_d = 10^{14}$  и  $10^{15}$  см $^{-3}$ . Как видно из представленных данных, пространственное распределение  $\tau$  приводит наряду со сдвигом в область низких температур к некоторому уширению линии и существенному уменьшению амплитуды сигнала, особенно для структур с  $N_d = 10^{15}$  см $^{-3}$ . Поскольку на эксперименте такие линии воспринимались бы как дискретные, без видимых особенностей по форме, определение на их основе концентрации термодоноров приводило бы к существенно заниженным значениям  $N_{TD}$ . В связи с этим представляло интерес проследить зависимость относительного изменения амплитуды сигнала  $\delta L_M = [L_M - L_M(E)] / L_M$  от величины среднего поля  $E^*$ . Такие зависимости, рассчитанные для структур с уровнем легирования базы  $10^{14}$  и  $10^{15}$  см $^{-3}$ , представлены на рис. 3. Расчет был проведен как для ТД-2, так и для однозарядного донора с таким же положением уровня, т. е. с  $E_i = E_c - 0.15$  эВ. Как видно из рисунка, даже в области традиционно используемых полей  $(1 \div 5) \cdot 10^4$  В/см величина  $\delta L_M$  может достигать значений 50—80%, что будет приводить к занижению концентрации дефектов в 2—4 раза.

Представленные выше результаты расчетов были получены при конкретных значениях параметров  $\beta = 2$  и  $t_1 = 10^{-3}$  с. Поскольку в эксперименте эти параметры варьируются, представлялось также целесообразным выяснить, как их изменение влияет на величину  $\delta L_M$ . Результаты соответствующих расчетов, проведенных для двух значений  $E^*$ , представлены на рис. 4. Из приведенных данных следует, что величина  $\delta L_M$  несколько понижается с ростом  $\beta$  и уменьшением  $t_1$ . Однако определяющую роль в изменении амплитуды сигнала играет величина электрического поля.

Очевидно, что данный эффект будет проявляться не только для термодоноров, но и для других дефектов, обладающих заметной полевой зависимостью скорости термической эмиссии. В связи с этим мы провели расчеты величины  $\delta L_M$  для кулоновских центров с различной глубиной залегания энергетических уровней (от  $E_i = E_c - 0.1$  до  $E_i = E_c - 0.6$  эВ). Как видно из представленных на рис. 5 расчетов, с ростом глубины залегания ловушек эффект поля на амплитуду DLTS-сигнала снижается. Связано это с тем, что для глубоких центров пики DLTS наблюдаются в области более высоких температур, а в соответствии с выражением (8) «полевая добавка» в скорости термоэмиссии экспоненциально падает с ростом температуры. Тем не менее даже для центров с уровнями,

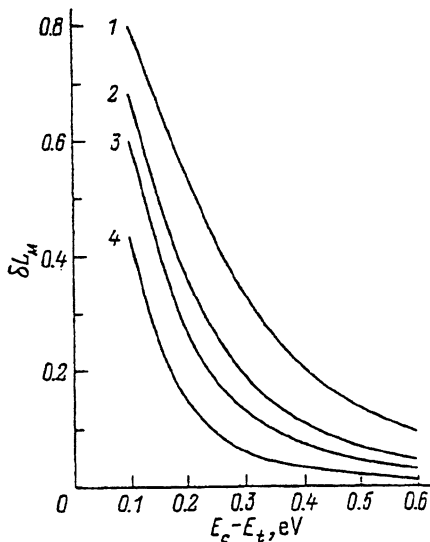
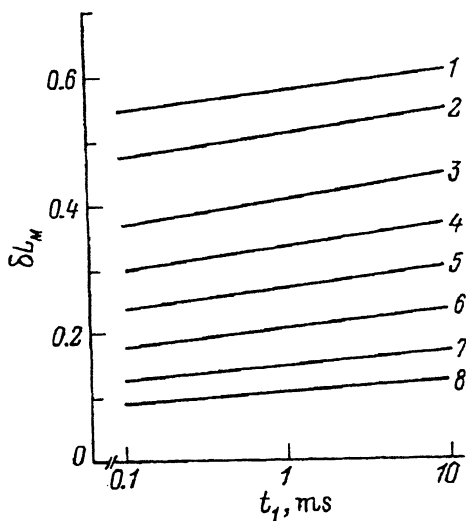


Рис. 4. Влияние выбора условий эксперимента ( $\beta$ ,  $t_1$ ) на  $\delta L_M$ .  $E_t = 0,15$  эВ,  $\sigma = 10^{-13}$  см<sup>2</sup>,  $N_d = 10^{14}$  см<sup>-3</sup>.  $E^*$ , 10<sup>3</sup> В/см: 1—4—15, 5—8—5,9;  $\beta$ : 1, 3, 5, 7—2; 2, 4, 6, 8—11; Z: 1, 2, 5, 6—2; 3, 4, 7, 8—1.

Рис. 5. Относительные изменения амплитуды Лэнга для кулоновских центров с различной глубиной залегания энергетических уровней.  $N_d$ , 10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup>: 1, 2—10; 3, 4—1; Z: 1, 3—2; 2, 4—1;  $U_T = 10$  В,  $\sigma = 10^{-13}$  см<sup>2</sup>.

расположенными вблизи середины запрещенной зоны, изменения  $L_M$  могут быть заметными в сильных электрических полях, и этот эффект необходимо учитывать при проведении экспериментальных исследований.

Таким образом, приведенные выше результаты свидетельствуют, что определяемые стандартным методом DLTS значения концентрации термодоноров в кремнии могут быть значительно ниже истинных вследствие неэкспоненциальности релаксационных процессов, обусловленной преимущественно полевой зависимостью скорости термической эмиссии и частично наличием ловушек с близко расположенными уровнями. Аналогичный эффект может иметь место и для других центров с явно выраженной полевой зависимостью скорости термической эмиссии электронов (дырок). Для снижения погрешности в определении концентрации таких центров DLTS-измерения следует проводить при минимально возможных полях в области термической эмиссии либо использовать другие методы, например двойной DLTS [22].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда информатизации Беларуси.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] P. Wagner, J. Hage. Appl. Phys., A49, 123 (1989).
- [2] Л. И. Мурин, В. П. Маркевич. ФТП, 22, 1324 (1988).
- [3] О. Д. Парфенов. Технология микросхем, 320. М. (1986).
- [4] Л. С. Берман, Ф. Ф. Лебедев. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках, 176. Л. (1981).
- [5] D. V. Lang. J. Appl. Phys., 45, 3023 (1974).
- [6] L. C. Kimerling, J. L. Benton. Appl. Phys. Lett., 39, 410 (1981).
- [7] J. L. Benton, L. C. Kimerling, M. Stavola. Physica, B116, 271 (1983).
- [8] W. Keller, K. Wünstel. Appl. Phys. A, 31, 9 (1983).
- [9] W. Keller. J. Appl. Phys., 55, 3471 (1984).
- [10] K. Wada, N. Inoue. J. Appl. Phys., 57, 5145 (1985).
- [11] Y. Kamiura, F. Hashimoto, M. Yoneta. Mater. Sci. Forum, 38—41, 673 (1989).

- [12] L. C. Kimerling. Inst. Phys. Conf. Ser. N 31. 221 (1977).
- [13] S. J. Pearton, A. J. Tavendale. J. Phys. C: Sol. Phys., 17, 6701 (1984).
- [14] Б. Н. Мукашев, М. Ф. Тамендаров, Л. Г. Колодин, В. В. Смирнов, С. Ж. Токмолдин. ФТП, 20, 773 (1986).
- [15] P. M. Henry, W. Farmer, J. M. Meese. Appl. Phys. Lett., 45, 454 (1984).
- [16] Т. И. Кольченко, В. М. Ломako, В. В. Урбан. ФТП, 20, 237 (1986).
- [17] M. Clayborn, R. C. Newman. Appl. Phys. Lett., 51, 2197 (1987).
- [18] Ya. I. Latushko, L. F. Makarenko, V. P. Markevich, L. I. Murin. Phys. St. Sol., A93, K181 (1986).
- [19] Б. А. Комаров. ФТП, 26, 1625 (1992).
- [20] В. А. Комаров, V. I. Sopryakov. Phys. St. Sol., A66, 139 (1981).
- [21] В. А. Комаров, V. I. Sopryakov. Phys. St. Sol., A66, 783 (1981).
- [22] A. L. Endrös, W. Krühler, F. Koch. J. Appl. Phys., 72, 2264 (1992).
- [23] H. Klose, K. Irmscher, K. Maass. Lect. Not. Phys., 175, 154 (1983).
- [24] Л. С. Берман. Емкостные методы исследования полупроводников, 104. Л. (1972).

Редактор Т. А. Полянская

---