

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ В КРЕМНИИ n -ТИПА ПРОВОДИМОСТИ ПРИ НАСЫЩЕНИИ АТОМАРНЫМ ВОДОРОДОМ

© А.Л.Паразонский, О.В.Феклисова, С.С.Карелин, Н.А.Яркин

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов
Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия
(Получена 30 июня 1995 г. Принята к печати 24 июля 1995 г.)

Исследуется энергетический спектр и пространственное распределение центров с глубокими уровнями, возникающих в кристаллах кремния, легированных золотом, в результате насыщения атомарным водородом при комнатной температуре. Обнаружено, что пассивация электрической активности атомов золота в кремнии протекает через промежуточные стадии, определяемые последовательным присоединением атомов водорода.

Явление пассивации водородом электрической активности дефектов в полупроводниках известно уже более десяти лет, однако до сих пор ряд принципиальных вопросов, касающихся механизмов пассивации, остается неясным. В наибольшей степени это относится к центрам с глубокими уровнями в запрещенной зоне. В то же время именно такие дефекты часто оказывают решающее воздействие на рабочие характеристики полупроводниковых приборов. Поэтому изучение их взаимодействия с водородом имеет не только чисто академическое, но и большое практическое значение. Большинство экспериментальных исследований по пассивации центров с глубокими уровнями, начиная с пионерской работы [1], посвящены в основном определению условий, при которых исчезает и восстанавливается электрическая активность дефектов [2,3]. Такие работы, однако, дают очень мало информации о механизмах влияния водорода на энергетическую структуру центров. Только в последние годы появился ряд работ, выполненных на кристаллах кремния, в которых отмечалось, что насыщение водородом приводит не только к уменьшению концентрации имевшихся в образцах глубоких центров, но и к возникновению новых электрически активных дефектов [4-8]. Появление таких центров связывалось авторами либо со стимулированной водородом трансформацией дефектов [4], либо с формированием электрически активных комплексов водорода [5-8]. По нашему мнению, более подробное изучение этих явлений могло бы дать важную информацию о механизмах снижения электрической активности дефектов с глубокими уровнями.

В настоящей работе такое исследование было предпринято в отношении технологически важной и хорошо изученной примеси золота в кристаллах кремния. Давно установлено [1], что электрическая активность золота исчезает в результате насыщения водородом. Известен также ряд глубоких уровней, связываемых с золото-водородными комплексами [5,8]. В данной работе обнаружено, что при насыщении атомарным водородом приповерхностных слоев кремниевых пластин, легированных золотом, возникает целый ряд новых электрически активных золото-водородных комплексов и исследованы их электрофизические характеристики. Показано, что эти комплексы различаются по глубине локализации в образце. Сделан вывод о том, что пассивация электрической активности золота происходит через ряд стадий, определяемых последовательным присоединением атомов водорода.

Работа выполнена на монокристалле кремния, выращенного методом бестигельной зонной плавки, n -типа проводимости марки БКЭФЗ-15, легированном в процессе выращивания фосфором и золотом до концентраций $4.6 \cdot 10^{14}$ и $2.4 \cdot 10^{14}$ см⁻³ соответственно. Пластины, вырезанные из слитка, механически полировали, а затем химически травили в смеси HF:HNO₃ (1:7) для снятия слоя, нарушенного механической полировкой. Насыщение атомарным водородом производилось в плазме в режиме электронного циклотронного резонанса при комнатной температуре в течение 30 мин. Для уменьшения структурных повреждений поверхности кристалла параметры плазмы выбирались таким образом, чтобы энергия частиц, достигающих образца, не превышала единиц эВ [9]. После обработки в плазме непосредственно перед формированием барьеров Шоттки путем термического напыления золота в вакууме пластины ополаскивали в разбавленной плавиковой кислоте. Омические контакты наносились с тыльной стороны пластины втиранием пасты Al + Ga. Определение энергетического спектра глубоких уровней и их распределения по глубине образца проводилось методами емкостной релаксационной спектроскопии глубоких уровней (DLTS), термостимулированной емкости (TSC) и вольт-фарадных характеристик ($C-V$ -характеристик).

После обработки атомарным водородом на кривых DLTS кристаллов, легированных золотом, проявляются четыре пика большой амплитуды (рис. 1). Энергии (в эВ) соответствующих им уровней, определенные по зависимости от температуры T скорости эмиссии электронов (с учетом T^2 -коррекции), указаны над пиками (буква E обозначает, что энергии уровней отсчитываются от дна зоны проводимости E_c). Все эти центры наблюдались только в образцах, легированных золотом. В использованных в качестве контрольных кристаллах кремния, также выращенного методом бестигельной зонной плавки, с близким уровнем легирования фосфором, но не содержащих примеси золота, насыщение атомарным водородом в тех же условиях не приводило к появлению каких-либо центров с глубокими уровнями.

Уровень $E(0.54)$ — хорошо известный акцепторный уровень золота в положении замещения. Дефекты с уровнем вблизи $E_c - 0.20$ эВ наблюдаются не только в образцах, обработанных в плазме водорода, но и (в меньшей концентрации) после химического травления (см. также [5,10]). Тщательные измерения в широком интервале температур показывают, что кривые Аррениуса центров, возникающих в обоих случаях, совпадают в пределах ошибки. Это является дополнительным аргументом в

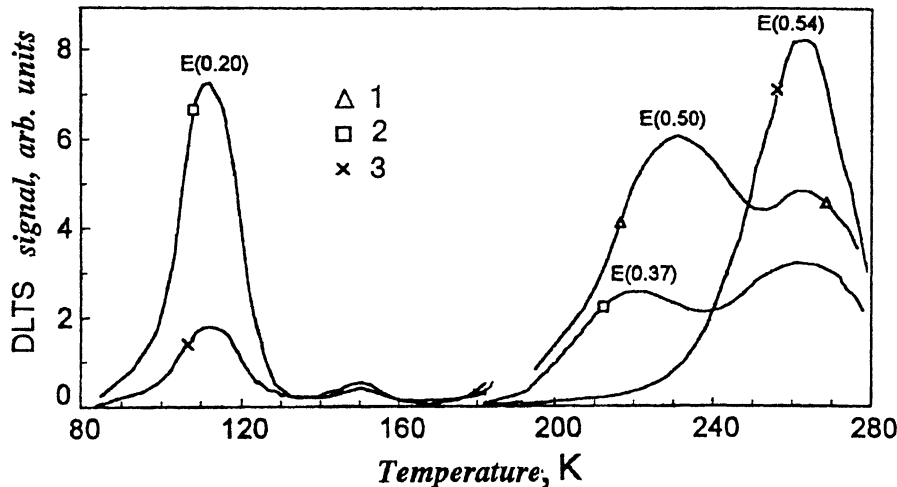


Рис. 1. Кривые DLST n -Si(Au) после насыщения атомарным водородом (1,2) и химического травления (3). Условия измерения выбирались таким образом, чтобы вклад в сигнал давали центры, локализованные на глубине $3 \div 5$ (2,3) и $6 \div 10$ мкм (1). Скорость эмиссии электронов в максимуме пика 52 с^{-1} .

пользу того, что формирование центров $E(0.20)$ при химическом травлении определяется проникновением атомов водорода [10]. Центры $E(0.37)$ и $E(0.50)$ в кремнии, легированном золотом и водородом, насколько нам известно, в литературе не упоминались.

Поскольку концентрация атомов золота и связанных с ними центров сравнима в наших образцах с уровнем легирования, определение их концентрации и профиля распределения из данных стандартных DLTS-измерений не вполне корректно. В то же время высокая концентрация центров с глубокими уровнями делает возможным определение профиля их распределения непосредственно из измерений $C-V$ -характеристик при пониженных температурах. Рассмотрим эту процедуру более подробно. Максимальное используемое обратное смещение (до 50 В) прикладывалось к диоду Шоттки при комнатной температуре, в результате чего опустошались все ловушки, расположенные в слое объемного заряда и имеющие уровни в верхней половине запрещенной зоны. В этом состоянии образец охлаждался до температуры жидкого азота, при которой напряжение на структуре плавно уменьшали до нуля, регистрируя емкость диода Шоттки как функцию приложенного напряжения (так называемый «прямой» ход $C-V$ -характеристики). Затем напряжение возвращали к первоначальному, записывая «обратный» ход $C-V$ -характеристики. Поскольку во время прямого хода все центры с глубокими уровнями заполнялись электронами, а время их термического выброса при 77 К намного превышает время измерения, обратный ход отличается от прямого, и возникает гистерезис $C-V$ -характеристики. Пересчитанные по общеизвестным формулам в плотность объемного заряда эти данные представлены на рис. 2 (кривая 1, верхняя ветвь — прямой ход, нижняя — обратный). Далее образцы медленно нагревали с приложенным обратным смещением, повторяя измерение $C-V$ -характеристики при различных температурах.

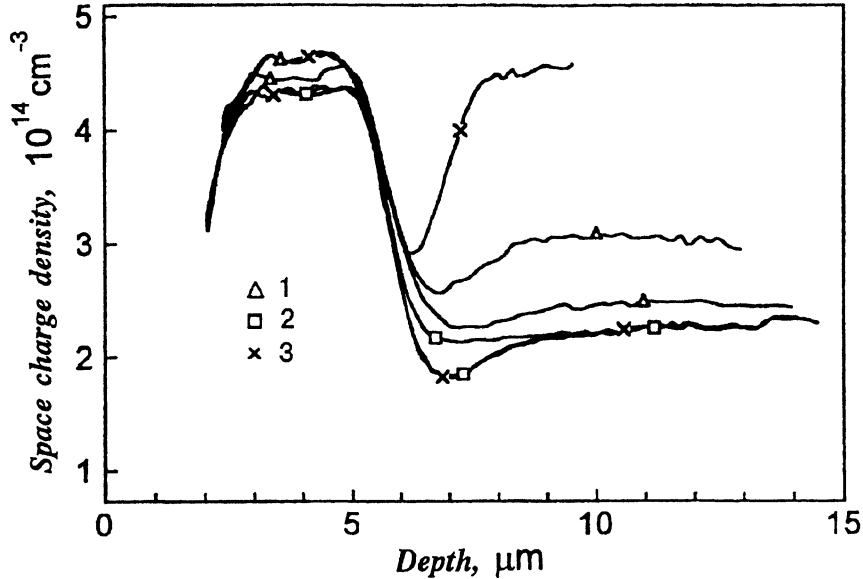


Рис. 2. Профили плотности объемного заряда диода Шоттки на n -(Au) после насыщения атомарным водородом, вычисленные из C - V -характеристик. Пояснения в тексте. Температура измерения, К: 1 — 77, 2 — 110, 3 — 200.

Таким образом, разница между верхней и нижней ветвями кривой 1 на рис. 2 дает суммарную концентрацию всех центров с глубокими уровнями. Что касается кривых, снятых в процессе нагрева, то их гистерезис определяется наличием центров, которые успевают опустошиться за время нагрева до температуры измерения (~ 10 мин), но не успевают выбросить электроны за время измерения (~ 4 с). Учитывая скорость эмиссии электронов с центров, определенную из кривых DLTS, можно утверждать, что гистерезис кривой 2 (рис. 2) обусловлен наличием центров $E(0.20)$. Видно, что эти центры локализованы на глубине $\sim 6 \div 8.5$ мкм, а их максимальная концентрация достигает $\sim 3.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Разница между прямым и обратным ходом кривой 3 (рис. 2) определяется центрами $E(0.37)$. Их концентрация достигает $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, а область локализации простирается от ~ 6.5 (как установлено дополнительными экспериментами с использованием послойного травливания) до 30 мкм. Принимая во внимание результаты профилирования методом DLTS (рис. 1), можно заключить, что гистерезис кривой 1 (рис. 2) в области $3 \div 5$ мкм определяется центрами $E(0.50)$, в то время как профиль распределения электрически активных атомов золота с уровнем $E(0.54)$ приблизительно дается разницей между верхними ветвями кривых 1 и 3 на глубинах больше 6 мкм. Из рис. 2 видно (и подтверждается DLTS-измерениями), что никаких глубоких уровней не наблюдается на глубинах меньше 2.5 мкм. Заметная пассивация мелкой примеси (фосфора) проявляется на глубине до ~ 3 мкм.

Характерной особенностью, наблюдаемой при прямом ходе кривой 1 (рис. 2), является резкое падение плотности объемного заряда на глубине $5 \div 7.5$ мкм. Поскольку эта кривая снята в условиях, когда все центры с уровнями в верхней половине зоны опустошены, остается предположить существование в этой области акцепторных центров с

энергетическим уровнем в нижней половине запрещенной зоны. Действительно, в спектре термостимулированной емкости (TSC), измеренном после освещения образца при низкой температуре, обнаруживаются две сравнимые по величине отрицательные ступеньки. Одна из них определяется донорным уровнем золота $H(0.35)$ (буква H обозначает, что энергия уровня отсчитывается от потолка валентной зоны), а другая, судя по температурному положению (~ 180 K), соответствует центру с уровнем на $0.45 \div 0.50$ эВ выше потолка валентной зоны. По-видимому, это дефект $H(0.47)$, обнаруженный при химическом травлении легированных золотом кристаллов кремния p -типа проводимости и связываемый с золото-водородным комплексом [8].

Таким образом, помимо хорошо известных уровней золота $E(0.54)$ и $H(0.35)$ при насыщении водородом обнаруживаются еще по крайней мере четыре глубоких уровня: $E(0.50)$ на глубине $3 \div 5$ мкм, $H(0.47)$ и $E(0.20)$ на глубине $5 \div 8.5$ мкм и $E(0.37)$ на глубине $6.5 \div 30$ мкм. Так как эти уровни наблюдаются только в кристаллах, одновременно легированных золотом и водородом, естественно приписать их комплексам, в состав которых входят атомы золота и водорода. Обращает на себя внимание то, что эти комплексы разделены по глубине локализации (по крайней мере на три группы). Поскольку единственным сильно изменяющимся по глубине параметром в условиях наших экспериментов является концентрация водорода, логично предположить, что эти комплексы отличаются числом содержащихся в них атомов водорода. Это число минимально для $E(0.37)$, локализованного в глубине кристалла, где концентрация водорода относительно мала. По мере увеличения концентрации водорода (ближе к поверхности) дополнительные атомы водорода присоединяются к этому комплексу, вызывая уменьшение его концентрации и появление центров $E(0.20)$ и $H(0.47)$, и т.д. Дополнительным аргументом в пользу этой точки зрения является то, что суммарный заряд центров $E(0.54)$, $E(0.37)$ и $H(0.47)$ на глубинах, больших ~ 6.5 мкм, постоянен и равен концентрации золота в исходном кристалле. (Это видно из прямого хода кривой 2 на рис. 2.) Отсюда следует вывод, что в состав перечисленных дефектов входит по одному атому золота, и все эти центры акцепторного типа. Из рис. 2 видно также, что уровень $E(0.20)$ связывает дополнительный (по сравнению с исходной концентрацией золота) заряд. Возможно, это второй уровень двухзарядного акцептора, первый уровень которого расположен где-то в нижней половине запрещенной зоны (из известных в литературе подходит $H(0.21)$ [8]). Уменьшение суммарной концентрации обнаруженных центров на глубинах, меньших ~ 6 мкм, свидетельствует об образовании электрически неактивных комплексов золота. В соответствии с изложенной картиной для полной пассивации атома золота в кремнии с точки зрения электрической активности необходимо присоединение к нему нескольких атомов водорода.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов обнаружено, что пассивация атомарным водородом при комнатной температуре электрической активности атомов золота в кремнии n -типа проводимости протекает через несколько последовательных стадий, характеризующихся появлением новых энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводника. По мере увеличения концентрации водорода атомы золота включаются в состав комплексов с различным числом атомов водорода, и при большой концентрации водорода электрическая активность всех центров, связанных с золотом, исчезает.

В заключение авторы выражают благодарность С.Ю.Шаповалу и Е.Б.Якимову за плодотворные дискуссии.

Список литературы

- [1] S.J. Pearton, A.J. Tavendale. Phys. Rev. B, **26**, 7105 (1982).
- [2] S.J. Pearton, J.W. Corbett, T.S. Shi. Appl. Phys. A, **43**, 153 (1987).
- [3] S.J. Pearton. In: *Semiconductors and Semimetals*, ed. by J.I. Pankove, N.M. Johnson (Academic, San Diego, 1991), v. 34, p. 66.
- [4] С.В. Ковешников, С.В. Носенко, Е.Б. Якимов. ФТП, **22** 922 (1988).
- [5] E.O. Sveinbjornsson, O. Engstrom. Appl. Phys. Lett., **61**, 2323 (1992).
- [6] T. Sadoh, H. Nakashima, T. Tsurushima. J. Appl. Phys., **72**, 520 (1992).
- [7] H. Feichtinger, E. Sturm. Mater. Sci. Forum, **143-147**, 111 (1994).
- [8] E.O. Sveinbjornsson, G.I. Andersson, O. Engstrom. Phys. Rev. B, **49**, 7801 (1994).
- [9] S. Shapoval, P. Bulkin, A. Chumakov. Vacuum, **43**, 195 (1992).
- [10] О.В. Феклисова, Е.Б. Якимов, Н.А. Ярыкин. ФТП, **28**, 2179 (1994).

Редактор Л.В. Шаронова

Consecutive transformations of gold-containing complexes in *n*-type silicon under saturation by atomic hydrogen

A.L.Parakhonsky, O.F.Feklisova, S.S.Karelin, N.A.Yarykin

Institute for Problems of Technology of Microelectronics and Superpure Materials, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russia

A study has been made of the energy spectrum and spatial distribution of deep level centers formed in crystalline silicon doped with gold after room temperature atomic hydrogen saturation. Passivation of gold atoms in point of view of electrical activity is observed to pass through some intermediate stages controlled by a sequential addition of hydrogen atoms to gold-containing complexes.

