

## МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ ЗОЛОТА С ДОНОРНОЙ ПРИМЕСЬЮ В КРЕМНИИ

Шаймеев С. С., Антонова И. В.

Анализ экспериментальных результатов по радиационным и термическим воздействиям на  $\text{Si}\langle\text{Au}, \text{P}\rangle$  и литературных данных позволил сделать предположение о механизме взаимодействия атомов донорной примеси и золота в междоузельном положении, предусматривающем наличие «обменной» вакансии. С учетом существования этого взаимодействия объяснены экспериментальные результаты: 1) появление при высокотемпературном прогреве и облучении электронами ( $T=300\div 500^\circ\text{C}$ ) центра с уровнем в запрещенной зоне  $E_c-0.30$  эВ, связанного с комплексом атома донорной примеси и собственной вакансии, расположенного рядом с атомом золота; 2) введение при некоторых режимах закалки исследуемого материала комплекса атома фосфора с собственной вакансией ( $E$ -центр); 3) наличие коррелированного распределения атомов фосфора и золота в замещающем положении.

В настоящее время для создания быстродействующих приборов, как правило, используется полупроводниковый материал с двойным легированием, например кремний, легированный донорной примесью с мелким уровнем, определяющей тип и степень проводимости, и примесью с глубоким уровнем, задающей время жизни неосновных носителей заряда. Основные электрофизические параметры такого материала определяются как степенью легирования отдельными примесями, так и их взаимодействием между собой [1, 2].

В данной работе проведен анализ экспериментальных результатов по исследованию свойств  $\text{Si}\langle\text{Au}, \text{P}\rangle$  при радиационных и термических воздействиях и предложен механизм взаимодействия атомов золота и донорной примеси.

В работах [3, 4] установлено, что атомы электрически активного золота, занимающего узловое положение в кристаллах кремния, легированного мелкой донорной примесью, преимущественно располагаются на некотором расстоянии от атомов донорной примеси, или, другими словами, в кристалле существуют коррелированные пары примесных атомов (см. таблицу). В таблице помимо экспериментальных данных, взятых из работы [3], приведены рассчитанные значения концентраций пар атомов золота и донорной примеси, расстояние между компонентами которых  $R_c$  для случайного распределения примесей. Видно, что экспериментально измеряемые концентрации пар более чем на 1—2 порядка превосходят расчетные значения концентрации для случайного распределения. Авторы [3] не обсуждают возможный механизм образования коррелированных пар атомов донорной и акцепторной примесей. Учет кулоновского взаимодействия между компонентами пар не дает существенного вклада в значение их концентрации. В силу того что деформационные поля спадают быстрее кулоновских, их вклад будет еще меньше.

Авторами данной работы получены результаты, позволяющие предположить механизм возникновения коррелированного распределения атомов золота и донорной примеси. Эксперименты проводились на кремнии  $n$ -типа с концентрацией фосфора  $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , легированном золотом в процессе выращивания. Концентрация электрически активного золота по уровню  $E_c-0.54$  эВ составляла  $2.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Измерения параметров глубоких уровней в запрещенной зоне проводились методом DLTS на барьерах Шоттки. Известно [4], что уровень  $E_c-0.54$  эВ принадлежит атому золота, находящемуся в узле.

Полученные результаты заключаются в следующем.

Значения среднего расстояния между атомами донорной примеси и золота для коррелированного распределения примеси ( $R_K$ ), концентрации этих примесей  $N_D$  и  $N_{Au}$  соответственно, концентрации донорно-акцепторных пар для коррелированного ( $N_{DA}^B$ ), случайного ( $N_{DA}^C$ ) распределения и добавки к  $N_{DA}^B$  за счет учета кулоновского взаимодействия между компонентами пары ( $N_{DA}^K$ ) по данным работы [3]

Примесь	$R_K, \text{ \AA}$	$N_{Au} \cdot 10^{-16}, \text{ см}^{-3}$	$N_D \cdot 10^{-15}, \text{ см}^{-3}$	$N_{DA}^B \cdot 10^{-15}, \text{ см}^{-3}$	$N_{DA}^C \cdot 10^{-12}, \text{ см}^{-3}$	$N_{DA}^K \cdot 10^{-12}, \text{ см}^{-3}$
As	80	1.2	5	2.2	120	<3
Bi	50	1.3	1	0.96	6.8	3.3
P	<50	2	1	~1	9.5	<5

1. Исследовалась зависимость концентрации электрически активных центров в Si <Au> от скорости охлаждения образцов. Начальная температура во всех случаях составляла 700 °С. Скорость охлаждения менялась за счет погружения образцов в среды с разными коэффициентами теплопроводности (воду, масло, этиленгликоль, воздух и т. д.). В результате обнаружено,

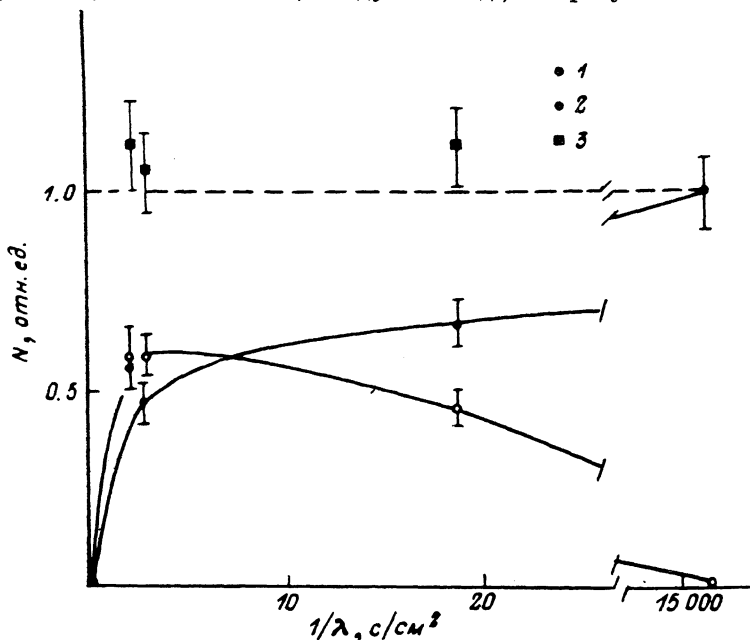


Рис. 1. Зависимость концентраций акцепторного уровня золота (1), E-центра (2) и их суммы (3) от обратного коэффициента теплопроводности среды, в которой охлаждались образцы после 30-минутного отжига при  $T=700$  °С.

Нормировка произведена на концентрацию акцепторного уровня золота в исходном материале.

что помимо уровня  $E_c - 0.54$  эВ при некоторых режимах охлаждения появляется уровень с энергией  $E_c - 0.44$  эВ, причем этот центр имеет те же электрофизические параметры (положение уровня в запрещенной зоне, сечение захвата  $4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-2}$ , температуру отжига 180 °С), что и E-центр (комплекс атом фосфора—собственная вакансия [5]), а суммарная концентрация обоих центров ( $E_c - 0.44$  и  $-0.54$  эВ) равна (с точностью  $\sim 10\%$ ) исходной концентрации электрически активных атомов золота (рис. 1).

2. Образцы облучались быстрыми электронами с энергией 3.5 МэВ в интервале температур 300 ÷ 500 °С, дозой  $10^{14} \div 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Анализ спектров DLTS после облучения показал, что, кроме акцепторного уровня золота  $E_c - 0.54$  эВ, присутствующего в исходном материале, вводится уровень  $E_c - 0.30$  эВ. Кон

центрация этого центра по мере набора дозы возрастает, сравнивается с концентрацией золота и далее отслеживает поведение последнего (рис. 2). Причем равенство концентраций золота в узле и комплекса с уровнем  $E_c - 0.30$  эВ при достаточно больших дозах выполняется во всем температурном интервале. Отжиг центра  $E_c - 0.30$  эВ происходит в интервале  $650 \div 700$  °С.

3. Высокотемпературный прогрев исходных образцов при  $T \leq 700$  °С приводит к появлению электрически активного центра с уровнем  $E_c - 0.30$  эВ (после прогрева при  $T = 600$  °С в течение 30 мин концентрация дефекта составила  $4 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>). По своим электрофизическим свойствам (положению уровня, сечению захвата) этот дефект совпадает с центром, который вводится при облучении электронами.

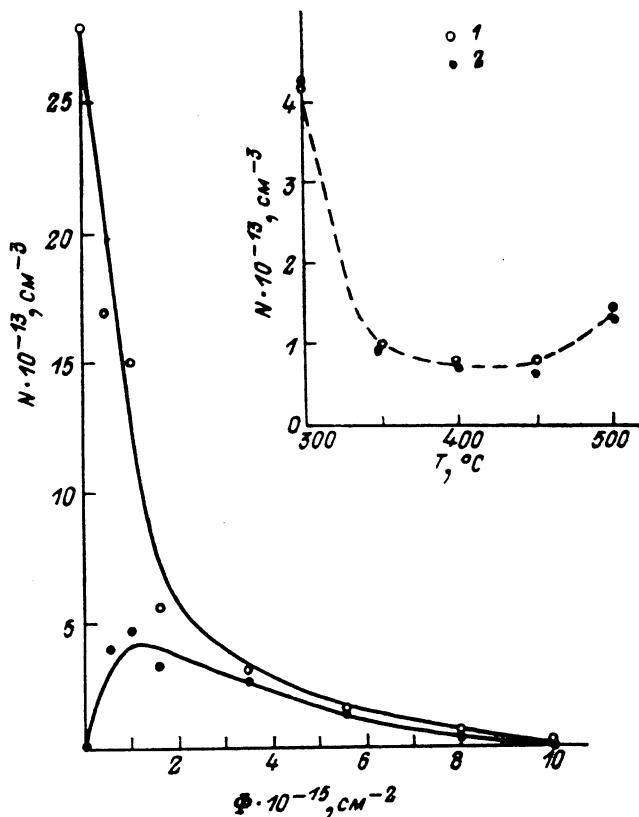


Рис. 2. Зависимости концентраций акцепторного уровня золота (1) и уровня  $E_c - 0.30$  эВ (2) ( $T_{\text{отж}} = 500$  °С) от дозы и температуры облучения (см. вставку) для  $\Phi = 5.6 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>.

Для описания вышеизложенных экспериментальных результатов предложен механизм взаимодействия атомов золота с донорной примесью.

Наличие коррелированных пар [3], очевидно, указывает на образование связанного состояния между атомом донорной примеси (Р) и атомом золота (Au) при достаточно высоких температурах, когда один компонент либо оба компонента комплекса становятся подвижными ( $T \sim 700$  °С). Существование близкой пары Р—Au<sub>S</sub> (индексы S и J далее будут указывать на положение атома золота в узле и междоузлии соответственно), как было отмечено выше, не может быть объяснено ни кулоновским взаимодействием, ни тем более наличием деформационных полей. Поэтому для объяснения этого экспериментального результата необходимо привлечение другого механизма взаимодействия атомов Au и Р при относительно высоких температурах.

Таким механизмом может быть «обменный» механизм, предусматривающий наличие третьей частицы, которая бы активно взаимодействовала с атомами Р и Au и тем самым «удерживала» бы их на некотором расстоянии друг от друга.

Кроме того, данная частица не должна влиять на электрофизические параметры атомов Р и Au при низких температурах. Частицей, обладающей всеми перечисленными свойствами, является вакансия (V). Действительно, известно, что золото электрически активно в узловом положении. С другой стороны, наиболее подвижным золотом становится в междоузельном положении [2]. Отсюда следует, что при температурах, когда можно говорить о подвижности золота, идет квазихимическая реакция  $Au_J + V_{\beta_A}^{\alpha_A} = Au_S$ , где  $\alpha_A$  и  $\beta_A$  — скорости прямой и обратной реакций соответственно. В то же время известен комплекс атомов донорной примеси с вакансией [5, 6] ( $E$ -центр)  $P + V_{\beta_E}^{\alpha_E} = E$ , где P, V и E — атомы фосфора, вакансий и  $E$ -центров соответственно,  $\alpha_E$  и  $\beta_E$  — константы скорости прямой и обратной реакций. Кинетические уравнения для вероятностей существования атома золота в узле ( $W_A$ ),  $E$ -центра ( $W_E$ ) и вакансии в свободном состоянии ( $W_V$ ) с учетом  $W_A + W_E + W_V = 1$  (т. е. вакансия либо связана с атомами золота или примеси, либо находится в свободном состоянии) имеют вид

$$\begin{aligned} dW_A/dt &= \alpha_A W_V - \beta_A W_A, \\ dW_E/dt &= \alpha_E W_V - \beta_E W_E. \end{aligned}$$

При статистическом равновесии ( $dW_A/dt = dW_E/dt = 0$ ), введя константы квазихимических реакций  $K_A = \alpha_A/\beta_A$  и  $K_E = \alpha_E/\beta_E$ , получим выражения для вероятностей  $W_A = K_E/(K_E + K_A + K_E K_A)$  и  $W_E = K_A/(K_A + K_E + K_E K_A)$ . Соответственно вероятность того, что вакансия будет в связанном состоянии, есть сумма этих вероятностей  $W_C = W_A + W_E$ . Нетрудно показать, что  $W_C > W_E^0 + W_A^0$ , где  $W_E^0 = 1/(1 + K_E)$ ,  $W_A^0 = 1/(1 + K_A)$  — вероятности существования  $Au_S$  и  $E$  в независимом состоянии.

Наличие обменного комплекса P—V—Au<sub>J</sub> при высоких температурах должно приводить к целому ряду эффектов, которые могут быть обнаружены экспериментально.

### З а к а л к а о б р а з ц о в

При достаточно медленном охлаждении, когда можно считать, что при всех промежуточных температурах выполняются условия статистического равновесия  $dAu_S/dt = 0$  и  $dE/dt = 0$ , следует ожидать, что вакансия будет находиться в связанном состоянии с более высокотемпературным комплексом. В нашем случае это будет Au<sub>S</sub>. Действительно,  $E$ -центр существует при  $T < 175^\circ\text{C}$  [6], а золото в узле — при  $T \leq 700^\circ\text{C}$  [2]. В случае более быстрого охлаждения (в отсутствие статистического равновесия) вероятность нахождения вакансии в несвязанном состоянии при достижении температуры, когда может существовать  $E$ -центр, отлична от нуля. Тогда «свободная» вакансия может вступить в реакцию с атомом донора, и будут наблюдаться помимо узлового золота еще и  $E$ -центры. При очень быстром охлаждении (см. оценки далее) вероятности образования Au<sub>S</sub> и  $E$ -центра столь малы, что ни Au<sub>S</sub>, ни  $E$ -центры практически не будут образовываться, и, следовательно, глубокие уровни, связанные с этими дефектами, будут отсутствовать.

При быстром охлаждении рассмотрим только прямую реакцию, полагая, что обратная реакция за время охлаждения практически не идет. Константу реакции представим в виде  $\alpha = \alpha_0 \exp(-u_x/kT)$ , где  $u_x$  — энергетический барьер реакции,  $\alpha_0$  — множитель, слабо зависящий от температуры,  $k$  — постоянная Больцмана. Для оценки скорости охлаждения предполагается, что характерные размеры образца  $R$  много меньше размеров среды, в которой происходит охлаждение образца. Пренебрегая зависимостью теплоемкости и коэффициента теплопроводности от температуры, запишем выражение для температуры  $T(t) = T_0 \left( \frac{\tau_0}{t + \tau_0} \right)^\gamma$  [7], где  $T_0$  — начальная температура,  $\gamma$  определяется геометрией образца и изменяется в пределах от 0.5 до 1.5,  $\tau_0 = R^2/\lambda$ ,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности среды.

Вероятность перехода золота в узел при охлаждении от некоторой начальной температуры  $T_0$  до температуры  $T_1$ , которая будет достигнута через время  $t$ , равна

$$\begin{aligned} dW_A/dt &= a_{0A} \exp[-u_{kA}/kT(t)](1 - W_A), \\ W_A &= 1 - \exp(-I_A/\lambda), \end{aligned}$$

где

$$I_A = \frac{a_{0A} R^2}{\gamma} \left( \frac{kT_0}{u_{kA}} \right)^{1/\gamma} \int_{y_0}^{y_1} e^{-y} y^{(1/\gamma)-1} dy, \quad y_0 = \frac{u_{kA}}{kT_0}, \quad y_1 = \frac{u_{kA}}{kT_1}.$$

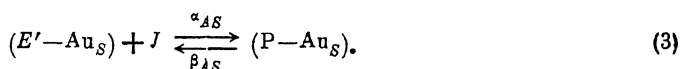
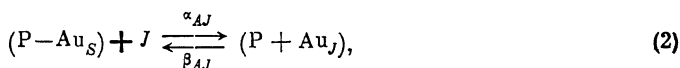
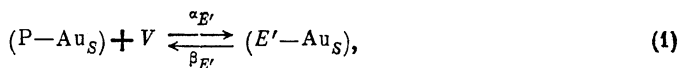
В нашем приближении существенно то, что скорость охлаждения выражается только через один параметр  $1/\lambda$ , который фигурирует в виде множителя при члене, определяемом параметрами реакции, начальной и конечной температурами. Аналогично можно выразить вероятность образования  $E$ -центра с учетом того, что он образуется при более низких температурах, т. е. в реакцию вступают свободные вакансии:

$$W_E = [1 + \exp(-I_E/\lambda)](1 - W_A).$$

Очевидно, что  $W_E + W_A < 1$ . На рис. 1 приведены расчетные значения  $W_A$  и  $W_E$  в зависимости от  $1/\lambda$  (сплошная линия).

### Облучение образцов

При  $T \geq 300$  °C в присутствии неравновесных вакансий и междоузельных атомов ( $J$ ) возможно протекание следующих реакций:



Реакция (1) предполагает подход вакансий  $V$  к близкой паре  $(P-Au_S)$  с образованием комплекса типа  $E$ -центра вблизи узлового атома золота. Реакция (2) учитывает вытеснение атома золота из узла собственным междоузельным атомом кремния. Реакция (3) описывает взаимодействие комплекса  $(E'-Au_S)$  с собственным междоузельным атомом. Комплекс  $E'$  вводит в запрещенную зону глубокий уровень, однако в силу присутствия рядом заряженного атома золота в узле этот уровень будет менее глубоким, чем у  $E$ -центра. В то же время  $E'$ -центр не влияет на электрофизические свойства узлового атома золота.

Если все изложенное верно, то концентрация  $E'$ -центров всегда будет меньше, а в пределе равна концентрации узлового золота для любой дозы облучения.

Центр с уровнем  $E_c = 0.30$  эВ обладает всеми свойствами, которые присущи описанному выше комплексу  $E'$ -центра. Дозовые зависимости (рис. 2, сплошные линии) концентраций акцепторного уровня золота и  $E'$ -центра хорошо описываются системой квазихимических реакций (1)–(3).

### Выдержка образцов

Выдержка образцов при высоких температурах, но не превышающих температуру отжига комплекса  $(E'-Au_S)$ , должна приводить к образованию этого комплекса [реакция (1)] за счет равновесных вакансий, что подтверждается экспериментом. Образование связанных состояний типа  $(P-V-Au_S)$  при высоких температурах для междоузельных атомов золота (или аналогичных состояний для других примесей) должно сказываться на процессах диффузии, преципитации и др.

Таким образом, совокупность экспериментальных результатов по закалке, высокотемпературному отжигу и облучению электронами указывает на существование связанного состояния донорного атома, собственной вакансии и междоузельного атома золота при высоких температурах ( $\geq 700$  °С). Центр с уровнем  $E_c - 0.30$  эВ, который вводится при высокотемпературном облучении электронами, представляет собой комплекс атома донорной примеси и вакансии, находящийся рядом с узловым атомом золота.

Авторы признательны Л. С. Смирнову и А. В. Васильеву за полезные дискуссии и интерес к работе.

#### Список литературы

- [1] Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. М., 1984. 472 с.
- [2] Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М., 1977. 562 с.
- [3] Баграев Н. Т., Вихнин В. С. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. В. 1. С. 200—211.
- [4] Баграев Н. Т., Власенко Л. С., Лебедев А. А. // ЖТФ. 1985. Т. 55. В. 11. С. 2149—2169.
- [5] Kimerling L. C., De Angelis H. M., Carnes S. P. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. N 2. P. 427—432.
- [6] Вопросы радиационной технологии полупроводников / Под ред. Л. С. Смирнова. Новосибирск, 1980. 294 с.
- [7] Годунов С. К. Уравнения математической физики. М., 1979. 388 с.

Институт физики полупроводников  
СО АН СССР  
Новосибирск

Получена 12.01.1989  
Принята к печати 20.03.1989