

Стимулированное ультразвуком низкотемпературное перераспределение примесей в кремнии

© И.В. Островский, А.Б. Надточий, А.А. Подолян

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко (Физический факультет)
03127 Киев, Украина

(Получена 17 октября 2001 г. Принята к печати 18 октября 2001 г.)

С помощью вторичной ионной масс-спектрометрии и релаксации фотопроводимости исследовалось влияние ультразвуковой обработки на изменение концентрации примесей металлов в приповерхностных слоях кремния. Показано, что ультразвуковая обработка приводит к возрастанию концентрации примесей К и Na при комнатной температуре на поверхности образца.

В настоящее время кремний является одним из основных материалов микроэлектроники. Электрофизические параметры кремниевых полупроводниковых приборов определяются, в частности, дефектной структурой материала. В процессе выращивания и технологических обработок в полупроводник, как правило, внедряются нежелательные дефекты [1]. Одним из перспективных методов, позволяющих в какой-то мере управлять дефектами, является ультразвуковая обработка (УЗО) [2,3].

Несмотря на общее согласие практически всех публикаций по данной тематике, что УЗО влияет на дефектную подсистему Si, остается неясным вопрос о конкретных механизмах этого воздействия. В частности, не проводились экспериментальные исследования влияния УЗО на химический состав примесей в бездислокационном полупроводнике. Эта публикация в некоторой степени пытается восполнить имеющийся пробел.

Для исследований был выбран легированный фосфором кремний КЭФ Cz-Si *n*-типа ($\rho = 16 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Образцы вырезали из центральной части були. Для удаления приповерхностного нарушенного слоя их подвергали механической и последующей химической полировке в травителе CP ($\text{ZnNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH}$). Наличие дислокаций контролировалось с помощью химического травления, которое показало, что образцы практически бездислокационные. Размеры образцов после полировки были $3 \times 4 \times 11 \text{ мм}^3$. Всего исследовалось 7 образцов, результаты были подобны. Ультразвуковая обработка образцов проводилась по методике, описанной в [4]. УЗО проводили на воздухе в диапазоне частот 0.4–1 МГц. Продолжительность обработки составляла до 6.5 ч.

Состав и концентрация примесей в приповерхностном слое образцов кремния определялись с помощью вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Толщина приповерхностного слоя определяется глубиной, на которую стравливается поверхность образца аргоновым пучком в процессе экспозиции спектра. В наших измерениях она не превышала нескольких микрометров. Образец закреплялся в вакуумной камере, и перед измерениями рабочая поверхность образца сначала "протравливалась" аргоновым пучком в течение 5 мин для очистки от

загрязнений атмосферного происхождения. Погрешность ВИМС измерений не превышала 5%. С одного и того же образца последовательно снималось несколько спектров, что позволяло приближенно определять распределение примесей по глубине образца.

Кроме того, для исследования влияния УЗО на кремний использовалась также методика измерения кинетики спада фотопроводимости. Поскольку этот метод является чувствительным к изменению концентрации рекомбинационно-активных центров [5], он может служить независимым тестом при изучении действия ультразвука на полупроводник. Для проведения измерений кинетики фотопроводимости на рабочую поверхность образцов наносили омические контакты из In–Ga пасты. Омичность проверялась по линейности вольт-амперных характеристик. В процессе измерения область контактов затемнялась. Неравновесные носители заряда в образцах возбуждали импульсами света от GaAs-светодиода ($\lambda \approx 0.95 \text{ мкм}$). Длительность импульсов составляла 500 мкс. При этих условиях фототок в процессе измерений достигал стационарного значения в пределах импульса света. Погрешности в измерениях кинетики фотопроводимости не превышали 10%.

Все УЗ обработки и последующие измерения проводились при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены типичные спектры ВИМС, снятые на одном и том же образце кремния до УЗО (а) и после УЗО (б). В таблице приведены значения количества импульсов, регистрируемых прибором для каждой из исследуемых масс для нескольких последовательно снятых спектров до и после УЗО. Из представленных результатов видно, что после УЗО концентрация масс примесей, которые мы отождествляем с атомами К и Na, в приповерхностном слое увеличивается. Наблюдалось также незначительное увеличение концентрации комплекса с массой 44, который можно отождествить с соединением SiO. Уменьшение концентрации для массы 40 (^{40}Ca) на 20% (см. таблицу), по-видимому, связано с наличием некоторого профиля распределения примеси по толщине образца. Что касается К и Na, то для них также наблюдалось уменьшение концентрации от поверхности к объему, однако после УЗО их концентрации резко возрастали (см. таблицу).

✉ E-mail: gogi@mail.univ.kiev.ua

Количество импульсов, регистрируемых на ВИМС спектрометре для каждой из исследуемых масс

Масса (элемент)	Количество импульсов			
	До УЗО		После УЗО	
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
23 (Na)	2233	1095	7176	2915
28 (Si)	600000	600000	600000	600000
39 (K)	432	229	2603	1139
40 (Ca)	667	511	428	414
44 (SiO)	2798	2104	2897	2728

Примечание. № 1 и № 2 — последовательно снятые спектры до и после УЗО. Время съема каждого спектра около 10 мин.

Результаты исследования релаксации фотопроводимости в образцах до и после УЗО приведены на рис. 2. Кривые спада фототока хорошо описывались двумя экспонентами:

$$i_p(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (1)$$

где τ_1 и τ_2 — характеристические времена процесса релаксации фототока.

Незначительный быстрый спад, которому соответствует характеристическое время τ_1 , может быть связан с рекомбинационными процессами и перераспределением носителей заряда на поверхности и в тонком приповерхностном слое образца сразу же после выключения возбуждающего импульса света [6,7]. Толщину этого слоя можно принять равной эффективной длине экранирования электрического поля, связанного с приповерхностным изгибом зон [8], которая для исследуемого типа кремния составляет ~ 0.3 мкм. Другой, более пологий участок на кривой спада фототока непосредственно связан с временем жизни неравновесных носителей заряда [6,9]:

$$\tau_2^{-1} = \tau_b^{-1} + [d^2/\pi^2 D]^{-1}, \quad (2)$$

где τ_b и D — объемное время жизни и коэффициент диффузии неосновных носителей заряда, а d — толщина образца. В условиях измерения характеристическое время τ_2 более медленной компоненты фототока определялось объемным временем жизни неосновных носителей τ_b [6]. Поскольку глубина, на которой поглощается свет (~ 34 мкм) в наших измерениях намного меньше диффузионной длины неосновных носителей заряда — дырок (~ 255 мкм), за эффективную глубину, на которой исследуется рекомбинация носителей заряда, можно принять величину, равную диффузионной длине неосновных носителей заряда $L_{ef} \approx 255$ мкм [8]. Из полученных результатов видно, что характеристические времена $\tau_{1,2}$ обоих участков на кривой спада после УЗО увеличиваются. Следует отметить ранее проведенные нами исследования, которые показали, что наиболее сильное влияние ультразвук оказывает на приповерхностную область образца [4]. Толщина этой области составляет

величину ~ 100 мкм. Поэтому причиной изменения релаксации фотопроводимости, по всей видимости, можно считать воздействие УЗО на образец.

По нашему мнению, наиболее вероятными причинами, которые могут привести к изменению спектров ВИМС и кинетики спада фототока материала, прошедшего ультразвуковую обработку, является стимулированная

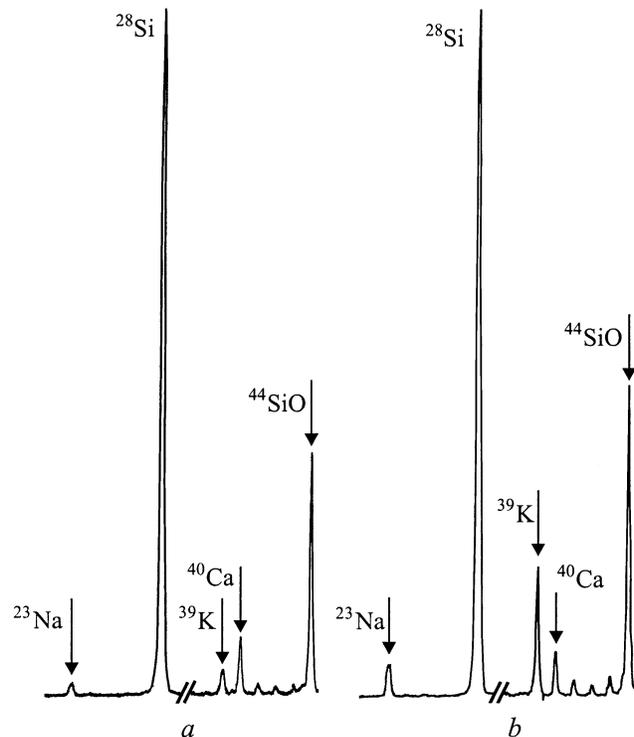


Рис. 1. Спектры ВИМС приповерхностной области объемного образца *n-Cz-Si* (образец *n-Si-2k-2*) до и после УЗО. *a* — до УЗО, *b* — после УЗО.

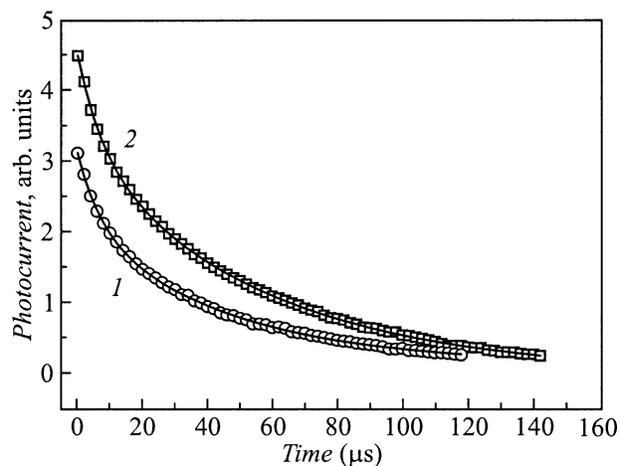


Рис. 2. Кривые спада фототока в *n-Cz-Si* (образец *n-Si-2k-2*) до и после УЗО. 1 — до УЗО ($\tau_1 = 7$ мкс, $\tau_2 = 44$ мкс), 2 — после УЗО ($\tau_1 = 8$ мкс, $\tau_2 = 56$ мкс). Сплошные кривые — компьютерная аппроксимация методом наименьших квадратов.

ультразвуком миграция щелочных металлов К, Na из объема к поверхности. Действительно, если считать, что в результате УЗО происходит диффузия легких металлов к поверхности, то концентрация этих примесей в слое толщиной L_{ef} также должна увеличиваться. Однако, как показано в работе [7], увеличение концентрации Na приводит к увеличению времени жизни носителей заряда. Подобного влияния на время жизни можно ожидать и при увеличении концентрации К в слое толщиной L_{ef} . С другой стороны, металлы могут пассивировать поверхностные рекомбинационные центры, что в свою очередь приводит к замедлению поверхностной рекомбинации (увеличение τ_1). В наших опытах наблюдалось также увеличение стационарного значения фототока (рис. 2). В линейном приближении [10], которое выполняется в наших условиях эксперимента, это свидетельствует об увеличении времени жизни неравновесных носителей заряда, что также говорит об уменьшении влияния центров рекомбинации на носители заряда в целом.

Не исключена возможность и иного объяснения полученных результатов. Так, например, изменения спектров ВИМС могут быть связаны с недиффузионным изменением дефектного состава материала. В нашем случае мы регистрируем массы, которые отождествляем с элементами Na, К, Са, но в то же время эти массы могут быть составлены комбинацией с кремнием или друг с другом более легких элементов (например, С, В, О), которые в достаточных количествах присутствуют в Cz-Si [1]. УЗО может приводить к образованию или разрушению комплексов этих элементов, что регистрируется спектрами ВИМС и изменением кинетики спада фототока. Однако это требует больших энергетических затрат, чем просто диффузия, и поэтому, по нашему мнению, является менее вероятным. Кроме того, "кажущееся" изменение концентрации примеси (возрастание) может быть связано с образованием неких комплексов в плазме пучка, однако при этом также должны увеличиваться концентрации и более легких компонентов, чего в нашем случае не наблюдалось.

Отметим, что степень и характер влияния УЗО на полупроводник должны зависеть от режима его обработки, т.е. времени озвучивания и интенсивности ультразвука. И хотя эти трудоемкие исследования не входили в настоящую задачу, мы все же фиксировали разную величину изменения $\tau_{1,2}$ при различных временах УЗО. Приведенные на рис. 2 данные являются типичными для времени озвучивания в несколько часов и с амплитудой ультразвуковых деформаций порядка 10^{-5} .

Таким образом, двумя независимыми, взаимно дополняющими методами, мы попытались экспериментально показать, что ультразвуковая обработка кремния может стимулировать диффузионные процессы при комнатных температурах.

Список литературы

- [1] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. *Дефекты в кремнии и на его поверхности* (М., Наука, 1990).
- [2] R.E. Bell, S. Ostapenko, J. Lagowski. *MRS Symp. Proc.*, **378**, 647 (1995).
- [3] И.Б. Ермолович, В.В. Миленин, Р.В. Конакова, Л.Н. Применко, И.В. Прокопенко, В.Л. Громашевский. *ФТП*, **31**, 503 (1997).
- [4] И.В. Островский, Л.П. Стебленко, А.Б. Надточий. *ФТП*, **34**, 257 (2000).
- [5] A. Hangleiter. *Phys. Rev. b*, **35**, 9149 (1987).
- [6] M. Saritas, H.D. Mc Kell. *J. Appl. Phys.*, **63**, 4561 (1988).
- [7] F. Shimura, T. Okui, T. Kusama. *J. Appl. Phys.*, **67**, 7168 (1990).
- [8] Г.Е. Пикус. *Основы теории полупроводниковых приборов* (М., Наука, 1965).
- [9] В. Гривицкас, Э. Гаубас, А. Канява, Я. Линнрос, А.Р. Салманов, А.Е. Земко, Г.Н. Травлев, Л.А. Казакевич, В.И. Кузнецов, И.М. Филиппов. *Лит. физ. сб.*, **32**, 589 (1992).
- [10] И. Аут, Д. Генцов, К. Герман. *Фотоэлектрические явления* (М., Мир, 1980). [Пер. с нем.: J. Auth, D. Genzow, K.H. Hermann. *Photoelektrische Erscheinungen* (Akademie-Verlag, Berlin, 1977)].

Редактор Л.В. Беляков

Ultrasound stimulated low-temperature redistribution of impurities in silicon

I.V. Ostrovskii, A.B. Nadtochiy, A.A. Podolyan

Shevchenko Kiev University, Physics Faculty,
03127 Kiev, Ukraine

Abstract With the help of secondary ionic mass spectrometry and the photocurrent decay the influence of ultrasonic treatment on the change of metallic impurity concentration in the surface layer of silicon has been studied. K and Na concentrations increased after ultrasonic treatment at room temperature on the sample surface.