

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЙ ПРИМЕСЕЙ И СООТВЕТСТВУЮЩИХ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ В КРЕМНИИ ПОСЛЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОТЖИГОВ

Г. М. Воронкова, В. В. Григорьев, А. В. Зуев,

В. В. Зуев, А. Д. Кирюхин, Э. А. Манькин*

*Московский государственный инженерно-физический институт
115409, Москва, Россия*

В. И. Чмырев

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук
117907, Москва, Россия*

С. А. Щербаков

*Вычислительный центр им. А. А. Дородницына Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 10 апреля 2003 г.

На основе экспериментов, включающих в себя последовательности процессов при различных температурах, различных режимах охлаждения и различных состояниях поверхности, изучено влияние высокотемпературных отжигов с различными режимами охлаждения на изменение величин удельного сопротивления и времени релаксации фотопроводимости в кремнии и на степень реализации акцепторного состояния золота при диффузии его из слоя на поверхности, создаваемого напылением в вакууме. Опытные данные рассматриваются на основе представлений об изменениях состояний примесей, содержащихся в кремнии, и соответствующих им динамических и статических силовых полей.

PACS: 82.56.Lz, 68.35.Dv, 68.43.Jk, 68.55.Ac

1. ВВЕДЕНИЕ

Пространственные характеристики и величины силовых («упругих») полей, обусловленные дефектами различного происхождения, должны заметно влиять на перемещение атомов примесей при различных термообработках и при внешней прямой (in-diffusion) диффузии. На этом основано, например, внутреннее геттерирование, т. е. собирание примесей «загрязнения» на соответствующих примесных дефектных образованиях, в качестве которых могут выступать кислородные осадки, при специально подобранных режимах термообработки [1]. Создание специальных локализованных у поверхности полей происходит и при внешнем геттерировании,

когда на поверхности материала есть какие-либо нарушения, например, микропоры [2]. Ясно, что по отношению к диффундирующим примесям силовые поля могут быть как статическими, так и динамическими, меняющимися в процессе диффузии примеси из-за изменения со временем пространственного распределения дефектов, в частности вакансий, межузельных атомов, их концентрации и потоков. При взаимодействии нанообразований из примесных атомов в реальном кремнии изменения их строения и состава, отражающиеся в изменении спектра электронных уровней в запрещенной зоне, могут проявляться в различных особенностях макрохарактеристик, таких, например, как сверхточная компенсация [3], бистабильность дефектов (в частности, атомов примеси) с отрицательной электронной корреляционной энергией (U^- -дефектов) [4], спектры фотопроводи-

*E-mail: solid@mephi.ru

мости, времена жизни носителей [1], изменение типа проводимости и величин удельного сопротивления [5].

Разнообразие сочетаний различных внешних условий воздействий на реальный кристалл, таких как температура, продолжительность и режимы отжига, скорость охлаждения и т. д., создают в кристалле различные по форме, структуре, строению и составу образования, которые могут обладать различными системами электронных уровней в запрещенной зоне полупроводника. Это приводит к разнообразию электрофизических свойств. Желательно получать те, что представляют наибольший научный и практический интерес, например, высокое удельное сопротивление и относительно большое время жизни неосновных носителей для создания детекторов частиц. Для этого необходимы целенаправленные исследования явлений взаимодействий в системе примесей и влияния их силовых полей на реализацию электронных уровней соответствующими примесями при диффузии их в реальный кристалл.

В данной работе на основе системно организованных экспериментов показано, сколь сильно изменяется внутреннее состояние реального кристалла кремния при циклических термообработках, предшествующих внешней прямой диффузии золота и влияющих на реализацию акцепторного состояния атомов золота. При наблюдении изменений был использован хорошо проявляющийся признак вхождения золота в кремний, обусловленный связыванием части свободных электронов в примесном глубоком акцепторном состоянии и образованием рекомбинационного канала, что выражается, в свою очередь, в увеличении удельного сопротивления ρ и изменении времени τ релаксации фотопроводимости.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовался электронный кремний марки КЭФ-20, выращенный по методу Чохральского в виде пластин толщиной около 0.15 см, с удельным сопротивлением (определенным четырехзондовым методом) $\rho \approx 25\text{--}31 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, что соответствует концентрации свободных электронов $n \approx (1.72\text{--}1.39) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при их подвижности $\mu_n = 1450 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [6], и $\tau \approx 51\text{--}60 \text{ мкс}$. Время τ определялось бесконтактным методом по изменению со временем отраженной мощности микроволнового поля, отслеживающей временное изменение

неравновесной фотопроводимости, возбужденной в материале с помощью импульсного лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 1.06 \text{ мкм}$ [7]. Содержание кислорода составляло 10^{18} см^{-3} . Перед проведением процессов и после термообработки материал подвергался механической и химической обработке по хорошо известной схеме [8]. Образцы имели вид пластинок различной формы. Высокотемпературные процессы проводились при непрерывной откачке в вакууме 0.1 Па в кварцевой трубе, предварительно протравленной и отожженной при 1150°C в течение нескольких часов. Тип проводимости контролировали методом термозонда.

Предварительная термообработка образцов происходила циклически (цикл составлял 5 ч) в течение $t = 5, 10, 25, 35, 50 \text{ ч}$ при температурах отжига $T = 850, 900, 1000, 1100^\circ\text{C}$. Образцы в виде пластин для каждой температуры отжига и каждой серии выкалывались из одной пластины для соблюдения большей однородности параметров исходного материала.

При высокой температуре (1100°C) на стенках холодной части кварцевой трубы наблюдалось образование заметного налета вещества, а поверхность образцов становилась матовой. В этом случае контроль массы образцов до и после термообработки проводился на весах ВЛР-200.

Затем на образцы исходного кремния и образцы, прошедшие предварительную термообработку (операция № 1), термически напылялось золото до появления видимой пленки [9]. Диффузия золота проводилась при $T_{\text{Au}} = 900^\circ\text{C}$ в течение $t_{\text{Au}} = 1 \text{ ч}$ с последующим медленным охлаждением (операция № 2). Послойным травлением достигалась область с постоянным значением удельного сопротивления, толщина удаленного слоя составляла 100–150 мкм. Следующей операцией № 3 являлась термообработка при $T = 900^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ ч}$ этих же образцов с последующей закалкой на воздухе. После измерения параметров ρ и τ при $T = 300 \text{ К}$ образцы вновь проходили термообработку при $T = 900^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ ч}$ с последующим медленным охлаждением (операция № 4). Таким образом выявлялись различные электронные состояния атомов золота, присутствующих в материале после первоначальной диффузии золота и медленного охлаждения, их переход из электрически неактивного состояния в активное и наоборот. Ясно, что организованные по такой схеме эксперименты говорят и о степени термостабильности материала при 900°C в условиях вакуума.

При 850°C в силу меньшего, чем при более высоких температурах, значения коэффициента диффу-

зии золота, процесс диффузии проводился в течение 5, 25, 50 ч с медленным охлаждением после проведения процесса. Для контроля изменения свойств диффузия золота одновременно проводилась как в исходный материал, так и в образцы, прошедшие термообработку.

Другая серия экспериментов выполнялась с целью выявления влияния предварительной высокотемпературной долговременной термообработки кремния на боковое (латеральное) перемещение атомов золота при высокотемпературной диффузии. В этом случае опыты проводились на длинных пластинах ($L \approx 1-2$ см). На половину длины пластин с одной стороны или с обеих термически напыляли (в вакууме) золото. Предварительно, до напыления, часть пластин проходила высокотемпературную термообработку ($T = 850^\circ\text{C}$, $t = 50$ ч, время набиралось циклами по 5 ч с последующим медленным охлаждением). Последующая диффузия золота для всех образцов проходила при согласованной с термообработкой температуре 850°C с циклами по 5 ч в интервале времени 15–50 ч с поэтапным удалением из процесса соответствующего набора образцов после каждого цикла, заканчивающегося медленным охлаждением (в печи) до комнатной температуры. После проведения термических процессов поверхность материалов не обрабатывалась перед четырехзондовыми измерениями и измерениями времени релаксации: эта возможность обусловлена тем, что при 850°C и в условиях вакуума заметная окисная пленка не нарастает, визуально поверхность остается такой же, как после химического травления. Измерения удельного сопротивления проводились как на стороне, противоположной той, где находилось золото в случае одностороннего напыления, так и со стороны с золотым покрытием пластины. Из-за малой толщины напыленного слоя золота измерения времени τ возможны на протяжении всей длины пластин: излучение от лазера ($\lambda = 1.065$ мкм) проходило в глубь образца, т. е. возбуждало неравновесные носители, наличие которых влияло на величину отражения микроволнового поля. Измерения боковых свойств пластин проводились на расстоянии примерно 0.5 см от края слоя напыленного золота.

Исходный кремний с концентрацией основных носителей, меньшей чем в работах [3, 8, 10], выбран осознанно для наблюдения заметного влияния термообработок на величину удельного сопротивления при более низких температурах и разумно выполненных длительностях процессов термообработок [5].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

3.1. Предварительная термообработка

На рис. 1–4 представлены величины параметров ρ и τ после предварительной термообработки при соответствующих температурах; время t проведения термообработки указано на графике при каждой паре параметров (рис. 2–4) или, если это было возможно, в виде различных условных обозначений (рис. 1). Видно, что за $t = 5$ ч величина ρ уменьшалась по сравнению с исходным значением в 2.5–3 раза, а τ — в 14–50 раз. Меньше всего величина τ изменялась после предварительной термообработки при 1100°C . Уменьшение удельного сопротивления говорит об образовании термодоноров с относительно малой энергией залегания, а уменьшение времени релаксации фотопроводимости τ указывает на то, что энергия залегания в запрещенной зоне образующихся дефектов достаточна для увеличения вероятности рекомбинации.

Такое возможно, если допустить разброс энергий связи электронов в запрещенной зоне образующихся термодоноров, как предполагается в работах [1, 11], и/или образование наряду с мелкими термодонорами глубоких акцепторных состояний, концентрация которых изначально меньше концентрации термодоноров. По мере увеличения времени проведения предварительной термообработки величина ρ растет, приближаясь к исходному значению ρ_0 , и для высоких температур ($1000, 1100^\circ\text{C}$) начинает превышать ρ_0 при временах процесса 20–50 ч. При 1100°C устойчиво наблюдается особенность: при больших временах предварительной термообработки сопротивление, становясь больше исходного значения ρ_0 , меньше, чем при меньших временах. Опыты были повторены на трех сериях образцов, все они подтвердили эту закономерность (рис. 4). Поскольку со временем при одной и той же температуре отжига дефекты с размером, превышающим критический, могут лишь расти, а с меньшим продолжают уменьшаться, описанное выше поведение удельного сопротивления логично связать с зависимостью электронных свойств растущих дефектов с их размерами, составом и строением [1, 12]: при больших размерах и других составах и строении пропадают донорные свойства. Одновременно образования акцепторного типа, изначально выросшие из соответствующих по критическому размеру зародышевых форм, продолжают рост со временем процесса, и эти образования сохраняют свои акцепторные свойства, и их действие по захвату свободного электрона из зоны проводимости начинает преобладать над свой-

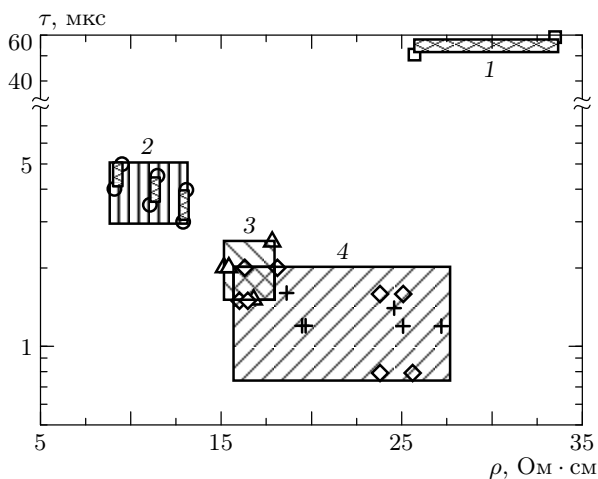


Рис. 1. Влияние времени t проведения предварительной термообработки при 850°C на величины удельного сопротивления ρ и времени τ релаксации фотопроводимости при комнатной температуре: 1 — исходный образец; 2 — $t = 5$ ч; 3 — $t = 25$ ч; 4 — $t = 50$ ч (две серии). Области разброса экспериментальных значений параметров заштрихованы

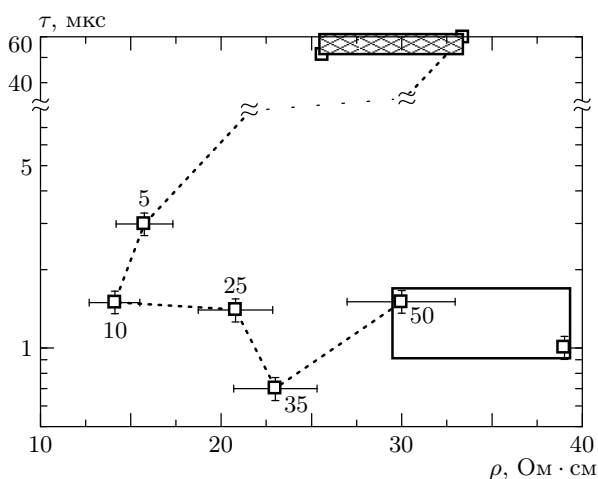


Рис. 2. Распределение параметров τ и ρ в зависимости от продолжительности термообработки (указана в часах около точек) при 900°C . Условно прямоугольником выделены значения параметров для двух разных образцов после термообработки в течение 50 ч. Область разброса параметров исходных образцов заштрихована

ствами донорных форм, отдающих электрон в зону проводимости. При относительно низкой температуре предварительной термообработки (850°C) величина ρ растет, но не превышает значения ρ_0 для исходного образца (рис. 1). Этот факт совместно с данными для высоких температур говорит о влия-

нии на рост донорных форм величины коэффициента диффузии атомов (например, кислорода), создающих эти формы. Время τ как уменьшилось после первого цикла, так и остается небольшим в течение остальных циклов, т. е. концентрация дефектов, определяющих темп рекомбинации, существенно не меняется. Можно лишь отметить, что величина τ после предварительной термообработки при 1100°C в несколько раз больше, чем при других температурах. При этой температуре из образцов со свободной поверхностью замечен существенный выход вещества (предположительно кремния или кремния в соединении с кислородом) из объема, что выражается в уменьшении веса образцов (на 1–2 % от веса 100–150 мг). В этих условиях может идти существенная генерация вакансий с поверхности в объем материала. Насыщение вакансиями может способствовать перемещениям примесей внутри кристалла, отличным от тех, которые происходят при более низких температурах и после которых поверхность материала остается блестящей, как и в начале процесса. Соответственно, параметры примесных образований могут быть иными, что и проявляется в более высоком значении τ и в особенности изменения величины ρ от времен предварительной термообработки.

3.2. Влияние предварительной термообработки на проявление акцепторного состояния золота

Из данных рис. 5 видно, как повлияла предварительная термообработка на проявление акцепторного состояния атома золота, способного связать свободные электроны из зоны проводимости. В исходном образце после диффузии золота в течение 5, 25, 50 ч при 850°C с медленным охлаждением сопротивление не стало больше исходного ρ_0 . Оно даже немного уменьшилось, что характерно для случая образования термодоноров, которое сопровождается уменьшением τ . В образце, прошедшем предварительную термообработку в течение 5 ч, результат по величине параметров ρ и τ после диффузии золота тот же, что в исходном. Но для образцов с предварительной термообработкой в течение 25, 50 ч картина радикально изменяется: удельное сопротивление ρ возрастает до величин $(1-8) \cdot 10^4$ Ом·см после диффузии золота в течение 25, 50 ч с медленным охлаждением после проведения процесса. Это следствие связывания основной части свободных электронов на глубоких энергетических уровнях, способных локализовать электроны даже при комнатной температуре. При этом тип проводимости не изменился,

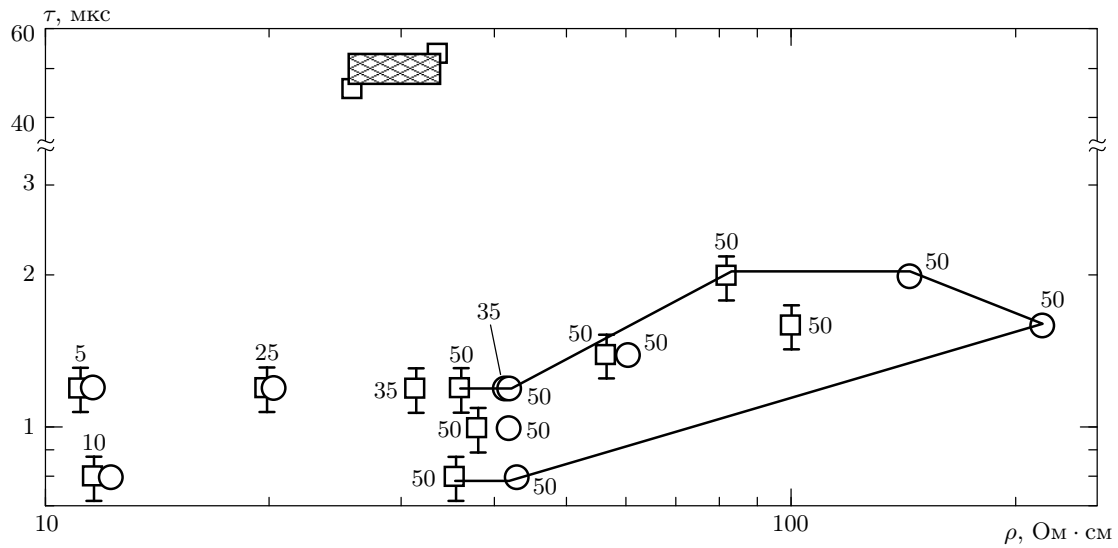


Рис. 3. Распределение параметров τ и ρ в зависимости от продолжительности термообработки (указана в часах около точек) при 1000°C : \square и \circ соответствуют измерениям удельного сопротивления с разных сторон каждой пластины, прошедшей термообработку. Обведена область разброса параметров для шести образцов, прошедших термообработку в течение 50 ч. Область разброса параметров исходных образцов заштрихована

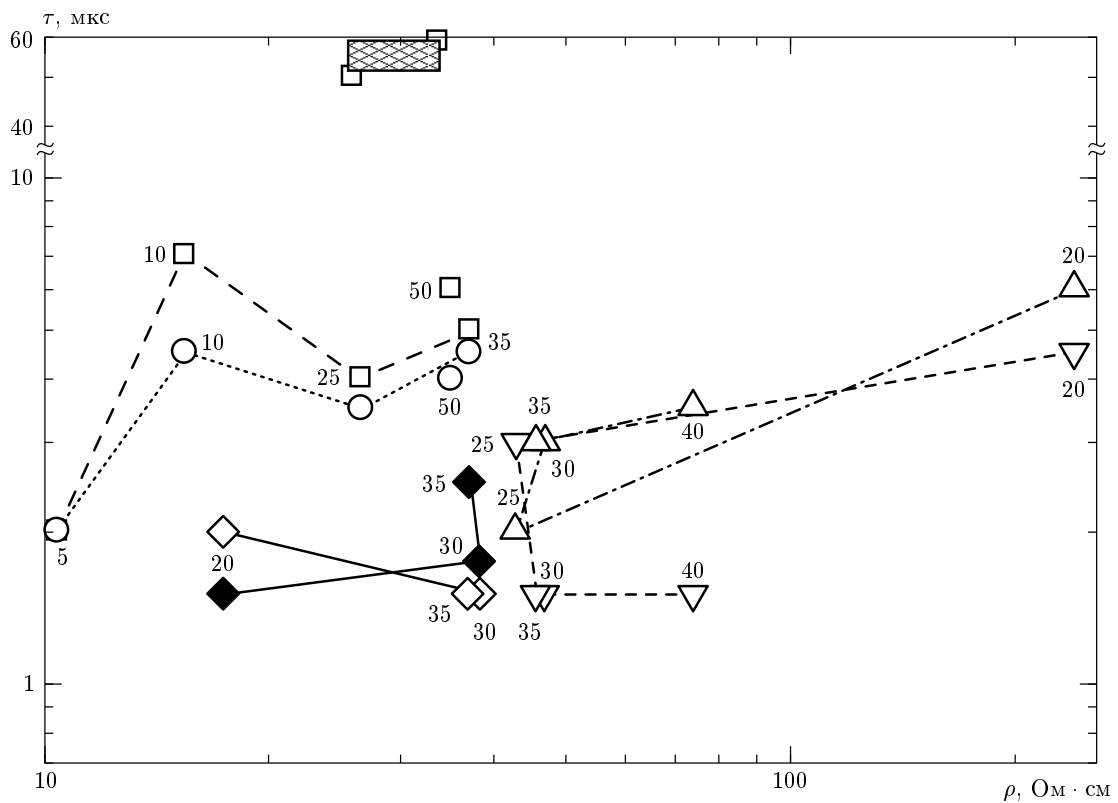


Рис. 4. Распределение параметров τ и ρ в зависимости от продолжительности термообработки (указана в часах около точек) при 1100°C : \circ и \square соответствуют измерениям времени релаксации фотопроводимости по первому и последнему пикам импульсного лазерного воздействия в первой серии термообработки, ∇ и \triangle — во второй серии, \diamond и \blacklozenge — в третьей серии

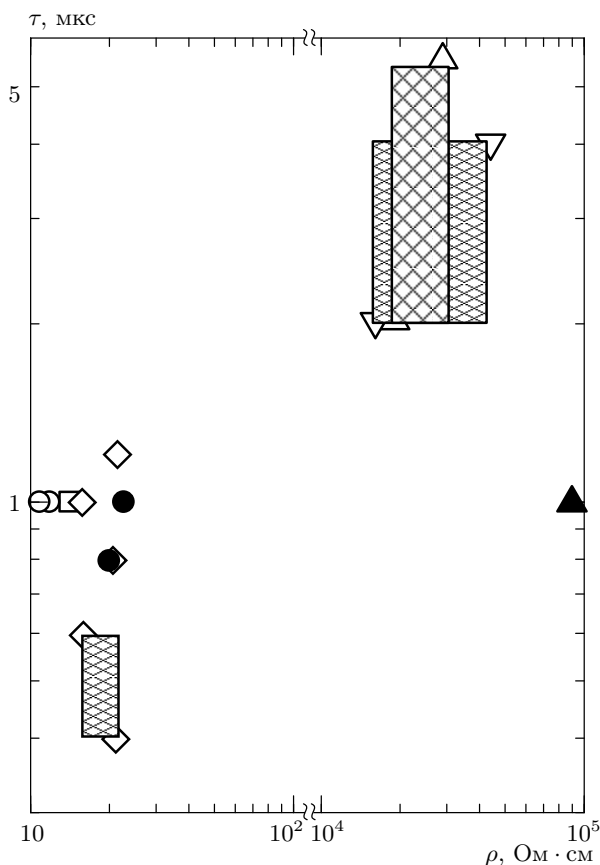


Рис. 5. Влияние времени t проведения предварительной термообработки при 850°C и последующей диффузии золота при той же температуре ($T_{\text{Au}} = 850^\circ\text{C}$) на удельное сопротивление ρ и время τ релаксации фотопроводимости при комнатной температуре: \square — $t = t_{\text{Au}} = 5$ ч; \circ — исходный образец, $t_{\text{Au}} = 5$ ч; \triangle — $t = t_{\text{Au}} = 25$ ч; ∇ — $t = 50$ ч, $t_{\text{Au}} = 25$ ч; \diamond — исходный образец, $t_{\text{Au}} = 25$ ч; \blacktriangle — $t = t_{\text{Au}} = 50$ ч; \bullet — исходный образец, $t_{\text{Au}} = 50$ ч. Заштрихованные области обозначают разброс экспериментально измеренных величин

что указывает на преобладание обмена электронами между уровнем и состояниями в зоне проводимости.

Обратим внимание, что среди данных, приведенных на рис. 5, есть такие, когда общее время нахождения исходного материала при $T = 850^\circ\text{C}$ в процессе диффузии золота и материала после предварительной термообработки и диффузии золота одинаково и равно 50 ч. Но величины ρ сильно различаются. Таким образом, после предварительной термической обработки проявляется различие статических и динамических внутренних полей в исходном материале. Эти поля влияют на процессы связывания диффундирующего золота в электрически активном

и неактивном состояниях.

Различия в величинах τ не так заметны: можно только отметить относительно большую величину τ после предварительной термообработки в течение 25 и 50 ч при 850°C и диффузии золота в течение 25 ч в сравнении с данными для τ после диффузии в исходный материал и материал, прошедший предварительную термическую обработку в течение $t = 5$ ч. При $t = 50$ ч увеличение времени диффузии золота увеличивает ρ и уменьшает τ , что физически ясно связано с увеличением концентрации акцепторных состояний золота.

После диффузии золота ($T_{\text{Au}} = 900^\circ\text{C}$, $t_{\text{Au}} = 1$ ч и последующее медленное охлаждение) в образцах, прошедших термообработку при $T = 900, 1000, 1100^\circ\text{C}$, удельное сопротивление возросло (рис. 6, операция № 2). При этом чем больше время предварительной термообработки, тем больше это возрастание. Исключение составляет случай $T = 1100^\circ\text{C}$: при $t = 35$ ч возрастание больше, чем при $t = 50$ ч (рис. 6в). Эта особенность переключается с особенностями в поведении величины ρ в случае предварительной термообработки при 1100°C (рис. 4). Закалка тех же образцов, проведенная после удаления оставшегося на поверхности слоя золота и после выдержки при 900°C в течение 1 ч, увеличила сопротивление (рис. 6, операция № 3). Последующий отжиг ($T = 900^\circ\text{C}$, $t = 1$ ч) с медленным охлаждением в случаях образцов, прошедших термообработку при $T = 900^\circ\text{C}$ ($t = 5-50$ ч), 1000°C ($t = 5-35$ ч), 1100°C ($t = 5-25$ ч), вернул ρ к прежним значениям. В случаях предварительной термообработки при $T = 1000^\circ\text{C}$ ($t = 50$ ч), 1100°C ($t = 35-50$ ч) при проведении процессов значения ρ не уменьшались и оставались высокими (рис. 6б, в). После диффузии ($T_{\text{Au}} = 900^\circ\text{C}$, $t_{\text{Au}} = 1$ ч) и медленного охлаждения диапазон времен τ расширился в зависимости от времени проведения термообработки (рис. 7, операция № 2). После последующей закалки без золота на поверхности и после отжига при 900°C в течение 1 ч разброс значений τ заметно уменьшился (рис. 7, операция № 3). Последующий отжиг при 900°C в течение 1 ч вновь привел к разбросу значений τ в зависимости от времени предварительной термообработки (рис. 7 операция № 4).

3.3. Диффузия при неоднородном напылении золота

На рис. 8 представлены зависимости удельного сопротивления от времени проведения диффузии золота при 850°C для разных частей кристаллов, про-

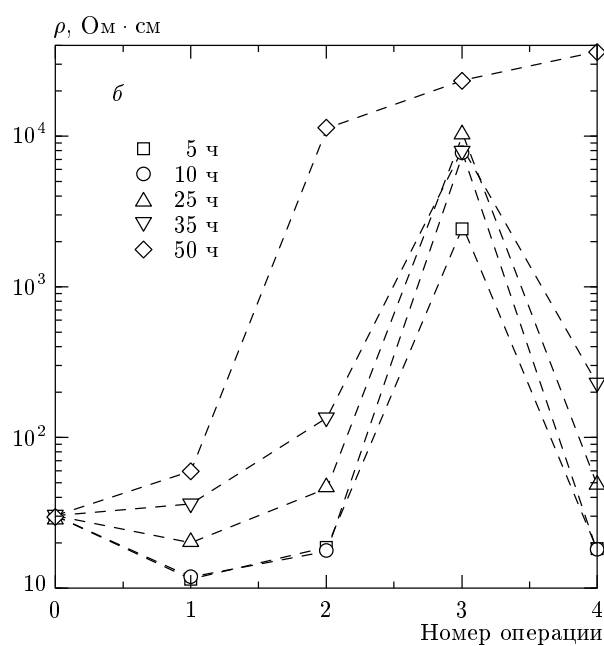
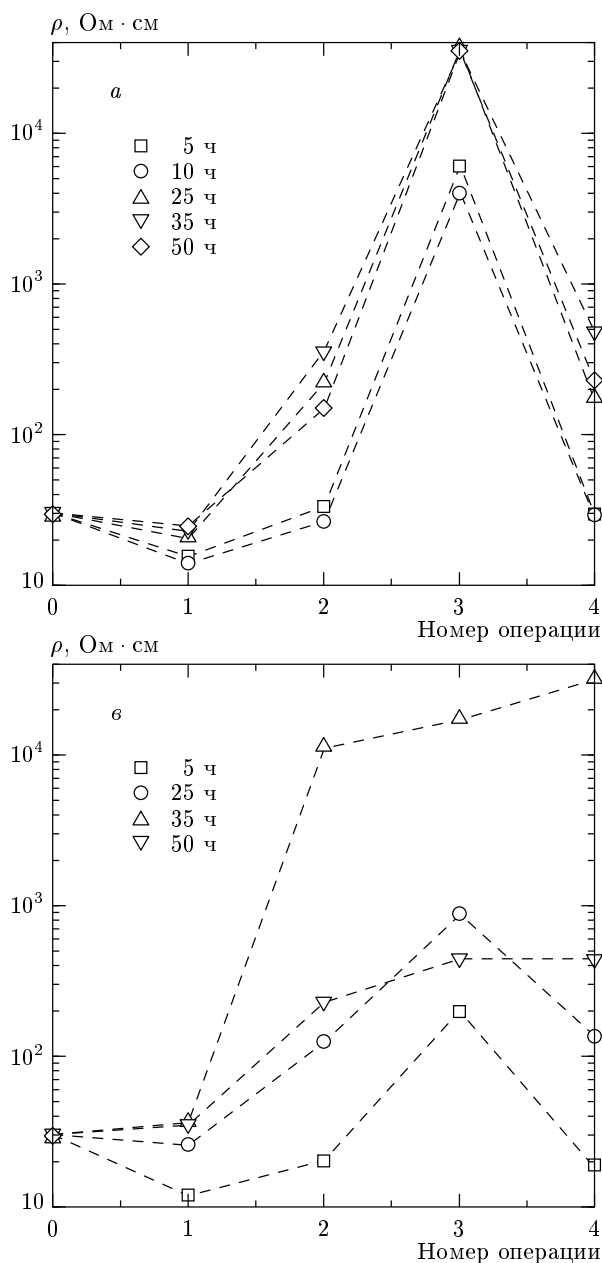


Рис. 6. Зависимости удельного сопротивления образцов от проведенных процессов, соответствующих следующим номерам операций: 0 — исходный образец; 1 — термообработка при $T = 900^\circ\text{C}$ (а), 1000°C (б), 1100°C (в) при различных t , указанных на рисунках; 2 — $T_{\text{Au}} = 900^\circ\text{C}$, $t_{\text{Au}} = 1$ ч (медленное охлаждение), травление; 3 — $T = 900^\circ\text{C}$, $t = 1$ ч (закалка); 4 — $T = 900^\circ\text{C}$, $t = 1$ ч (медленное охлаждение). Для удобства восприятия точки при одинаковом времени предварительной термообработки соединены штриховыми линиями

шедших предварительную термообработку в течение 50 ч при 850°C . Здесь же представлены данные для исходного материала, подвергнутого аналогичным процессам диффузии золота с последующим медленным охлаждением.

По величине удельного сопротивления результаты следующие:

1) во всех случаях после диффузии золота удельное сопротивление образцов, прошедших предварительную термообработку, на порядок выше, чем у исходных;

2) при одностороннем положении пленки золота возрастание удельного сопротивления наибольшее на той части образца, которая лежит напротив на расстоянии толщины пластины;

3) в случае боковой диффузии золота возрастание удельного сопротивления систематически больше на стороне противоположащей области нахождения золота;

4) при двухстороннем напылении боковая диффузия золота привела к одинаковому возрастанию удельного сопротивления с обеих сторон, но меньшему, чем в случае одностороннего напыления, что можно объяснить влиянием состояния поверхности на вхождение атомов золота и сохранением их в электрически активном состоянии.

В исходном материале, т. е. без предварительной термообработки, удельное сопротивление после проведения процессов диффузии золота с последующим медленным охлаждением во всех случаях уменьшалось в сравнении с начальным, что характерно для

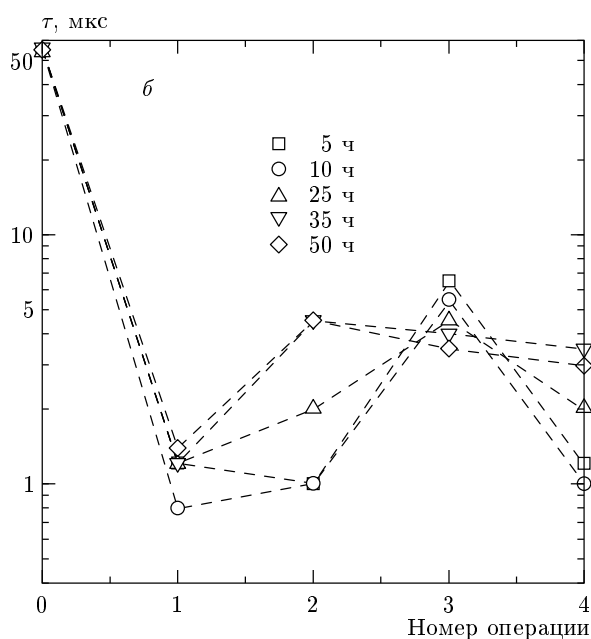
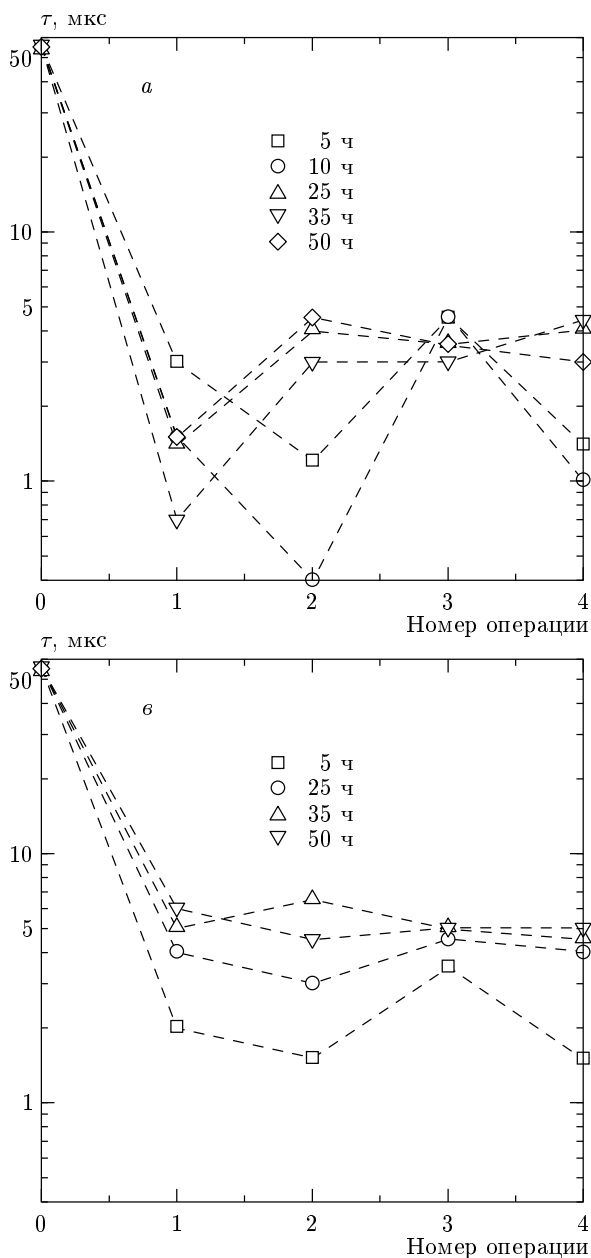


Рис. 7. Зависимости времени релаксации фотопроводимости от проведенных процессов. Номера операций те же, что на рис. 6

образцов уменьшалось, в сравнении со временем в исходном материале. Но, как и ранее, в образцах, подвергнутых предварительной термообработке, после диффузии золота оно систематически выше и составляет 2–5 мкс против 0.8–1.4 мкс в исходных образцах.

4. ОБСУЖДЕНИЕ ОСНОВНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. При всех режимах предварительной термообработки после первого цикла отжига наблюдается уменьшение удельного сопротивления, затем, по мере проведения циклов, нарастание, а для высоких температур — даже превышение удельного сопротивления ρ_0 исходного материала. При этом время τ релаксации фотопроводимости после первого цикла уменьшается примерно в 50 раз в сравнении с τ для исходного образца и остается малым, порядка 1 мкс (рис. 7). Такое поведение параметров можно объяснить, используя литературные сведения о термодонорах, обусловленных кислородом [1, 5, 11–13]. При высоких температурах проведения отжига (550–850 °С) могут формироваться термодоноры, отличные от тех, которые формируются при относительно низких температурах (450 °С). Известно, что при температуре 450 °С формируют-

процесса образования термодоноров, протекающего параллельно с процессом диффузии золота. Небольшой рост удельного сопротивления со временем может быть обусловлен изменением строения термодоноров. Потoki атомов (предположительно кислорода), возникающие при образовании термодоноров, могут заставлять атомы золота уйти в те места и в такие образования, где они электрически неактивны.

Что касается времени релаксации фотопроводимости, то оно во всех случаях и во всех областях

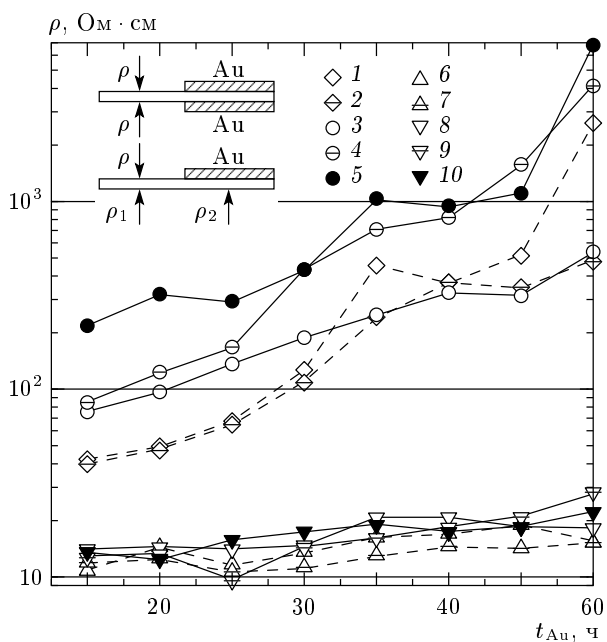


Рис. 8. Изменение величин ρ от времени проведения диффузии золота при $T_{Au} = 850^\circ\text{C}$ в образец, подвергнутый циклической предварительной термообработке в течение $t = 50$ ч при $T = 850^\circ\text{C}$ с последующим медленным охлаждением (1–5), и в исходный образец (6–10). В верхней части рисунка стрелками и соответствующими обозначениями (ρ , ρ_1 , ρ_2) указаны места измерения удельных сопротивлений на пластине четырехзондовым методом: диффузия золота с двух сторон (1, 2, 6, 7); с одной стороны (3, 8 – ρ ; 4, 9 – ρ_1); 5, 10 – ρ_2

ся мелкие доноры [5, 13, 14], которые соответствуют малым кислородным кластерам. При более высоких температурах ($550\text{--}800^\circ\text{C}$) эти термодоноры разрушаются, а появляются новые с энергиями залегания электронных состояний около середины запрещенной зоны, что должно выражаться в малом времени жизни неосновных носителей [1]. Эти термодоноры, получившие название новых кислородных доноров [11], представляют собой образование новой фазы SiO_x , на границе которой с матрицей кремния образуются поверхностные состояния, обеспечивающие усиленную рекомбинацию. Электроны, перешедшие из высоколежащего состояния в широкозонной фазе SiO_x в матрице кремния, вызывают увеличение проводимости, т.е. уменьшение сопротивления электронного кремния после термообработки [11, 14]. Однако при температурах больших 900°C , как отмечено в работе [5], в дырочном материале наблюдается аннигиляция оставшихся после выращивания термодоноров. Преобразования в сис-

теме кислородсодержащих преципитатов (осадков) определяются наличием зародышей соответствующего строения, критических размеров роста, зависящих, в свою очередь, от температуры и, конечно, концентрации дисперсно-распределенного межзельного кислорода. Согласно современным экспериментальным данным, на эти процессы может влиять и наличие углерода, который может выходить из зельного состояния за счет выбивания его межзельным кремнием, образовавшимся при снятии напряжения при росте кислородного преципитата. Этот межзельный углерод может легко диффундировать к кислородному преципитату, присоединяться к нему и менять его электрическую активность, т.е. менять систему энергетических электронных уровней в запрещенной зоне [13]. В наших опытах применяется медленное охлаждение после каждого цикла, т.е. система может довольно долго находиться при пониженной температуре, а в этих условиях после первого цикла может образоваться заметная концентрация дефектов разного строения и состава, обеспечивающих как мелкие донорные состояния, так и глубокие. При последующих циклах отжига во время выдержки образцов при высокой температуре преципитаты, обеспечивающие мелкие донорные состояния, в силу несоответствия своих критических размеров критическим размерам роста при этих температурах рассасываются, а более крупные, соответствующие фазам SiO_x и более глубоким электронным состояниям, способны сохраняться и при последующих медленных охлаждениях в достаточной концентрации для реализации мощного канала рекомбинации носителей. Это выражается в малой величине времени релаксации фотопроводимости, не возвращающейся к величине в исходном материале. За счет образования преципитатных форм различного строения концентрация дисперсного кислорода после каждого цикла уменьшается, что определяется по уменьшению инфракрасного поглощения в соответствующем диапазоне волновых чисел ($1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$), точнее, в максимуме поглощения (1107 см^{-1}), связанного с дисперсным кислородом [12]. Хотелось бы отметить, что, судя по сохранению малого времени релаксации фотопроводимости, которое всегда наблюдалось в наших экспериментах, заметная концентрация глубоких электронных уровней, связанных с термодонорами, сохранялась, несмотря на высокие температуры отжига, при которых, как утверждает в [5], заметная концентрация термодоноров не обнаруживается при измерениях удельного сопротивления. Это вызвано, скорее всего, тем, что в наших опытах ох-

лаждение медленное, а в работе [5] — быстрое. Кроме того, время релаксации фотопроводимости, фиксируемое в наших экспериментах, пропорционально времени жизни носителей и может быть параметром более чувствительным к возникновению малой концентрации глубоких уровней, чем изменения величины удельного сопротивления. Легко представить ситуацию, когда концентрация вновь образовавшихся дефектов дает малую добавку к равновесной концентрации электронов или дырок, а время жизни уменьшается резко. Например, при концентрации дефектов 10^{13} см^{-3} и коэффициенте рекомбинации $\gamma \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$ время жизни дырок порядка 2 мкс, т. е. уменьшается в 25 раз в сравнении с исходным временем 50 мкс, а добавка к проводимости на фоне исходной концентрации $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ составляет всего 2%, что в пределах экспериментальной ошибки надежно не фиксируется. Таким образом, предварительные отжиги с последующими медленными охлаждениями существенно изменяют внутреннее состояние материала в сравнении с исходным образцом в смысле различных внутренних силовых полей, что подтверждается изменением параметров ρ и τ в зависимости от температуры и времени проведения процессов. Дальнейшее проявление этих изменений наблюдается и при процессе диффузии золота, реализация акцепторного состояния которого, т. е. связывание электрона проводимости и уменьшение проводимости, существенно зависит от этих условий в кристалле.

2. При согласованных условиях, т. е. когда температуры проведения диффузии золота и предварительной термообработки одинаковы, логично считать, что процессы образования дефектов и соответствующих им упругих полей слабее влияют на вхождение золота. Тогда в условиях, когда время проведения диффузии золота меньше времени проведения предварительных термоотжигов, процессы формирования преципитатов и, соответственно, изменения внутренних полей скажутся в материале, прошедшем предварительную термообработку, в иной мере, чем в исходном материале, где процессы диффузии золота протекают параллельно с образованием примесных включений, сопровождающимся динамическими изменениями упругих полей из-за потоков атомов примесей к местам осаждения. Такая картина подтверждается опытными данными (рис. 5), из которых видно, что после предварительных термообработок и после диффузии золота при 850°C в течение 25 и 50 ч удельное сопротивление возросло на порядки в сравнении с удельным сопротивлением после диффузии золота в исходный образец без пред-

варительной термообработки. Подчеркнем, что эти результаты получены в одинаковых условиях при медленном охлаждении после диффузии золота. Заметим, что если бы была закалка образцов, то мы получили бы высокое сопротивление в обоих случаях [10]. После медленного охлаждения атомы золота сохраняются в акцепторном состоянии, которое связывает часть электронов проводимости и увеличивает удельное сопротивление материала в сравнении с исходным материалом, что как раз и демонстрирует большую однородность по силовым полям (статическим и динамическим) кристаллов, прошедших предварительную термообработку. При диффузии золота в исходный материал с последующим медленным охлаждением ($1^\circ\text{C}/\text{мин}$ или в печи) атомы золота выбиваются межузельным кремнием из узельных положений, где они обладают акцепторными свойствами. Одновременно под воздействием упругих силовых полей, обусловливаемых движущимися к местам собирания атомами кислорода и, возможно, углерода, атомы золота перемещаются по межузлиям к местам, где они электрически неактивны, т. е. не обладают системой электронных уровней в пределах запрещенной зоны кремния. Такое увлечение атомов золота при медленном охлаждении объясняет (физически разумно) различие свойств, получаемых после медленного охлаждения и после закалки исследуемых исходных материалов.

Очень показательны результаты опытов с диффузией из неоднородно напыленного источника золота в образцы, прошедшие предварительную термообработку при 850°C в течение 50 ч, и в исходный материал (рис. 8) с последующим медленным охлаждением. Эти результаты подтверждают указанные выше особенности возрастания удельного сопротивления как под напыленным слоем, так и сбоку от него на расстоянии около 0.5 мм в образцах, прошедших термообработку.

Также показательны опыты по изменению внутренних полей кристаллов, влияющих на протекание процесса диффузии золота, при рассмотрении результатов, представленных на рис. 6, 7, в случаях различных времен предварительной термообработки при температурах $900, 1000, 1100^\circ\text{C}$ и при последующей двусторонней диффузии золота в течение 1 ч при 900°C с последующим медленным охлаждением. Исследования этих образцов были продолжены за счет отжига после удаления слоя золота при 900°C в течение 1 ч с закалкой (резким охлаждением на воздухе) и последующим отжигом при 900°C в течение 1 ч с медленным охлаждением. Видно, что при согласованных условиях (термообработка

при 900°C и диффузия золота при 900°C) удельное сопротивление после диффузии золота заметно выросло (рис. 6а, операция № 2). При этом чем больше время проведения термообработки, тем больше рост удельного сопротивления, что хорошо согласуется с приведенной выше моделью. Однако закалка этих образцов с поверхностями, освобожденными от золота, после отжига при 900°C в течение 1 ч показала, что заметная доля атомов золота может покинуть места, где оно электрически неактивно, перейти в электрически активные состояния, связать дополнительно еще электроны из зоны проводимости и увеличить сопротивление (рис. 6а, операция № 3). Последующий отжиг при 900°C в течение 1 ч с медленным охлаждением позволяет атомам золота вернуться в места, где они электрически неактивны, при этом удельное сопротивление возвращается к прежнему значению, бывшему до закалки (рис. 6а, операция № 4).

Схожее поведение удельного сопротивления в зависимости от проведенной операции наблюдается и при термообработках при 1000°C в течение 5, 10, 25, 35 ч (рис. 6б, операции №№ 1–4) и при 1100°C в течение 5, 25 ч (рис. 6в, операции №№ 1–4).

Однако в материалах, подвергнутых предварительным термообработкам при 1000°C ($t = 50$ ч) и 1100°C ($t = 35, 50$ ч), возрастание удельного сопротивления после диффузии золота с последующим медленным охлаждением максимально (рис. 6б, в, операция № 2) и последующие отжики при 900°C с закалкой (операция № 3) и медленным охлаждением (операция № 4) не приводят к уменьшению сопротивления — наблюдается или сохранение его, или даже возрастание (рис. 6б, в, операции №№ 3, 4).

Еще раз обратим внимание на проявление изменений внутренних силовых (упругих) полей в материале в зависимости от времен проведения предварительной термообработки и температур, выразившееся в различных величинах удельного сопротивления после диффузии золота при 900°C в течение 1 ч с последующим медленным охлаждением (рис. 6, операция № 2), т. е. в различных концентрациях электрически активных атомов золота, способных связать часть свободных электронов, бывших в зоне проводимости до диффузии.

Что касается времени τ релаксации фотопроводимости, то в изменениях ее величины также отражаются структурные изменения в системе электрически активных состояний после различных предварительных термообработок при различных временах (рис. 7, операция № 1), после диффузии золота с медленным охлаждением (рис. 7, операция № 2),

после отжига с последующей закалкой (рис. 7, операция № 3) и после отжига при 900°C в течение одного часа (рис. 7, операция № 4). Влияние структуры дефектов на темп рекомбинационных процессов после предварительной термообработки отражается в сложной зависимости τ от времени проведения процессов (рис. 7, операция № 1): при 1100°C величина τ тем больше, чем больше время проведения процесса термообработки, а при 1000 и 900°C наблюдается немонокотонная зависимость. После диффузии золота при 900°C в течение 1 ч с последующим медленным охлаждением сохраняется сложная зависимость τ от времени термообработки. При этом иногда наблюдается изменение порядка следования величин τ , зависящее от времени термообработки, и увеличивается диапазон разброса значений τ (рис. 7, операция № 2). Отжиг при 900°C в течение 1 ч с удаленным слоем золота и с последующей закалкой, когда сопротивление всех образцов возрастает (рис. 6, операция № 3), приводит к ярко выраженному «скоплению» значений τ в диапазоне 3–6 мкс (рис. 7, операция № 3). При этом в случае термообработки при 1000°C проявляется четкая зависимость τ от времени проведения термообработки: чем больше последнее, тем меньше τ (рис. 7б, операция № 3). Последующий отжиг при 900°C в течение 1 ч с медленным охлаждением, когда часть атомов золота возвращается в электрически неактивное состояние, вновь распределяет значения τ по временам проведения термообработки примерно в таком же порядке, какой и был после операции № 2, т. е. диффузии золота с медленным охлаждением. Явление «стягивания» величин τ к одному значению (операция № 3) говорит о большем единообразии рекомбинационных параметров состояний, реализующихся после закалки, в сравнении с состояниями после медленного охлаждения (операции №№ 2, 4). Физически это правдоподобно: во время медленного охлаждения атомы золота успевают «отследить» различие внутренних полей, образовавшихся за разные циклы проведения термообработки; после закалки сохраняется больше атомов золота в одинаковых условиях (ср. данные для удельного сопротивления при $T = 900^\circ\text{C}$, $t = 1$ ч после закалки образцов, отжигаемых без золота на поверхности). Важно заметить, что после введения атомов золота время релаксации фотопроводимости и, соответственно, время жизни носителей могут быть больше, чем значения τ , наблюдающиеся только после предварительной термообработки (ср. операции №№ 1, 3 на рис. 7а, б, в). Казалось бы, введение дополнительных рекомбинационных уровней, каковыми являются атомы золота в акцепторном состоя-

нии, должно лишь усилить рекомбинационные процессы (уменьшить τ), идущие параллельно с теми, что осуществляются через образования, возникшие после термообработки. Но иное поведение τ может говорить о выключении части дефектных уровней из рекомбинационного процесса за счет создания на их основе электрически активных состояний атомов золота. Такие предположения высказывались, например, в [15]. При этом, естественно, надо считать, что выключенные из рекомбинации состояния обладали коэффициентами рекомбинации, отличающимися от таковых для золота в большую сторону. Более того, времена τ после длительных термообработок с последующей диффузией золота ($t = 25, 35, 50$ ч) сохраняются на одинаковом уровне как после отжига с закалкой (операция № 3), так и после последующего отжига с медленным охлаждением (операция № 4), т. е. наблюдается стабильность времени релаксации при 900°C в течение 1 ч, так же как и удельного сопротивления образцов, прошедших предварительную термообработку при $T = 1000^\circ\text{C}$ ($t = 50$ ч) и 1100°C ($t = 35, 50$ ч).

Заметим, что уменьшение значений τ после термообработки не позволяет в «чистом» виде выделить время, обусловленное рекомбинацией электронов лишь на акцепторном золоте, и, соответственно, наблюдать в чистом виде сравнительно большие времена τ , которые возможны при точной компенсации фосфора золотом, т. е. в условиях, когда в зоне проводимости концентрация электронов останется равной числу свободных мест на атомах золота [16].

Если взять значение сечения захвата электрона на нейтральное состояние акцепторного золота равным $\sigma_n = 8.5 \cdot 10^{-17}$ см² [17], коэффициент рекомбинации $\gamma_n = 1.5 \cdot 10^{-9}$ см³/с при $T = 300$ К, а концентрацию центров захвата равной $1.4 \cdot 10^{14}$ см³ (сравнимой с концентрацией мелких доноров), то время жизни по отношению к захвату на нейтральные акцепторные состояния составит 4.8 мкс. Это значение близко к значению τ , наблюдаемому после закалки (рис. 7, операция № 3). Захват дырки на акцепторный уровень золота происходит быстрее из-за наличия притягивающего потенциала: при этом сечение захвата $\sigma_p \approx 9 \cdot 10^{-15}$ см², соответственно $\gamma_p \approx 1.7 \cdot 10^{-7}$ см³/с, так что время жизни дырки при той же концентрации притягивающих центров составит примерно $4 \cdot 10^{-8}$ с, т. е. гораздо меньше значений, наблюдаемых при измерении времени релаксации фотопроводимости. Из-за экспериментальных ограничений метода наблюдения времен τ в нашей экспериментальной ситуации мы можем наблюдать лишь большую из составляющих времени релакса-

ции фотопроводимости, соответствующую времени жизни электронов.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе поставлены эксперименты по выявлению влияния высокотемпературных термообработок на внутреннее состояние полупроводникового кремния за счет преобразований в строении и концентрации дефектов, предположительно кислородных преципитатов. Изменение этого внутреннего состояния изучалось по изменениям удельного сопротивления и времени релаксации фотопроводимости, определяемым бесконтактным методом без дополнительного температурного воздействия на системы дефектов в кремнии. В результате получены экспериментальные данные о характере изменений удельного сопротивления и времени релаксации фотопроводимости в зависимости от циклических термообработок при $850, 900, 1000, 1100^\circ\text{C}$ в диапазоне 5–50 ч при медленном охлаждении после пятичасового цикла. В качестве пробного инструмента использовалась также диффузия золота, атомам которого в электрически активном состоянии присуща способность к связыванию свободных электронов. Это может выражаться в заметном увеличении удельного сопротивления при комнатной температуре и усилении рекомбинационных процессов, меняющих величину времени релаксации фотопроводимости в сравнении с исходным материалом. Сохранение атома золота в электрически активном состоянии зависит от степени однородности внутренних полей кристаллов, которую можно выявить с помощью медленного охлаждения и/или закалки после диффузии золота.

Нами получено, что в образцах, прошедших предварительную термообработку, сохраняется большая, чем в исходных, концентрация электрически активного золота после диффузии с последующим медленным охлаждением, причем чем больше время (температура) термообработки, тем выше эта концентрация (удельное сопротивление). Можно говорить о большей однородности силовых микрополей (влияющих на перемещение атомов золота) после проводимых нами термообработок. Понимание характера изменений во внутреннем состоянии кристалла позволило на базе материала электронного кремния КЭФ-20 получить образцы с сопротивлением $2 \cdot 10^4$ Ом · см и время релаксации 5 мкс, которые не изменялись после отжига при 900°C в течение 1 ч с медленным

охлаждением и закалкой, т.е. в этих условиях на таком уровне величин параметров реализована термостабильность.

Преобразование внутренних электронных состояний после предварительной термообработки проявляется и в эффекте стягивания времен релаксации фотопроводимости в диапазон 3–5 мкс после закалки образцов, отожженных при 900 °С в течение 1 ч после предварительной термической диффузии золота.

Изменение внутренних полей образцов, подвергнутых предварительной термообработке, обнаружено также и при боковой диффузии золота как в исходный материал, так и в материалы, прошедшие термообработку: заметное увеличение удельного сопротивления в области, удаленной от края слоя золота на расстояние 0.5 см, наблюдалось лишь в материале, прошедшем термообработку в течение 50 ч, а в исходном материале не наблюдалось.

Насколько нам известно, такие системные эксперименты поставлены и выполнены впервые, и они показывают, как влияет предварительная термообработка, обуславливающая изменение внутренних силовых полей дефектов в кристалле, на проявление акцепторного состояния атомов золота в кремнии.

Благодарим Ю. А. Воронова и Л. К. Орлову за предоставленные возможности проведения операций химической обработки образцов и О. С. Сальника за предоставление исходного кремния.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 01-01-00507).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Hwang and D. K. Schroder, *J. Appl. Phys.* **59**, 2476 (1986).
2. V. Raineri, P. G. Fallica, G. Percolla et al., *J. Appl. Phys.* **78**, 3727 (1995).
3. Ю. А. Быковский, В. В. Зуев, А. Д. Кирюхин, Э. А. Маныкин, *Письма в ЖТФ* **9**, 983 (1983).
4. А. Г. Никитина, В. В. Зуев, *ФТП* **27**, 1211 (1993).
5. V. Cazcarra and P. Zunino, *J. Appl. Phys.* **51**, 4206 (1980).
6. Р. Смит, *Полупроводники*, Изд-во Иностран. лит., Москва (1962), с. 344.
7. Ю. А. Быковский, В. В. Зуев, А. Д. Кирюхин и др., *ЖТФ* **69**(4), 54 (1999).
8. Ю. А. Быковский, Г. М. Воронкова, В. В. Григорьев и др., *Неорганические материалы* **38**, 647 (2002).
9. W. Lerch and N. A. Stolwijk, *J. Appl. Phys.* **83**, 1312 (1998).
10. Ю. А. Быковский, Г. М. Воронкова, В. В. Григорьев и др., *ФТП* **36**, 794 (2002).
11. K. Hölzlein, G. Pensl, and M. Schulz, *Appl. Phys. A* **34**, 155 (1984).
12. Chyng Yan Kung, *J. Appl. Phys.* **65**, 4654 (1989).
13. Y. Kamiura, Y. Takeuchi, and Y. Yamashita, *J. Appl. Phys.* **87**, 1681 (2000).
14. A. Bourret, J. Thibault-Desseaux, and D. N. Seidman, *J. Appl. Phys.* **55**, 825 (1984).
15. A. Mesli, E. Courcelle, T. Zundel et al., *Phys. Rev. B* **36**, 8049 (1987).
16. Ю. А. Быковский, Г. М. Воронкова, В. В. Григорьев и др., в сб. *Научная сессия МИФИ-2001*, т. 4, Москва (2001), с. 140.
17. R. H. Wu and A. K. Peaker, *Sol. St. Electron.* **25**, 643 (1982).