

УДК 621

PACS: 85.30.-z

Влияние газовой среды на диффузию термодоноров в кремнии

Е. А. Климанов

Показано, что при высокотемпературной термообработке (1150 °С) кремния, выращенного методом бестигельной зонной плавки с низким содержанием кислорода (Fz-Si) наблюдается значительное различие в профилях распределения термодоноров в зависимости от газовой среды в реакторе. Оценка коэффициентов диффузии из профилей распределения термодоноров дает значительно большие значения коэффициента при обработке в кислороде по сравнению с обработкой в аргоне.

Предложено объяснение данного эффекта различием в точечных дефектах, преобладающих при термообработке: вакансий при обработке в аргоне и межузельных атомов при обработке в кислороде. Вакансии служат эффективными ловушками для термодоноров, которыми являются межузельные атомы примесей, и снижают их наблюдаемый коэффициент диффузии.

Ключевые слова: термодоноры, коэффициент диффузии, вакансии, межузельные атомы.

Ссылка: Климанов Е. А. // Прикладная физика. 2020. № 6. С. 51.

Reference: E. A. Klimanov, Applied Physics, No. 6, 51 (2020) [in Russian].

Введение

Собственные точечные дефекты в кремнии (вакансии, межузельные атомы) играют важную роль в формировании дефектов во время роста кристаллов и термических процессах при изготовлении приборов, в том числе термодоноров в кремнии *p*-типа.

Образование термодоноров приводит к существенным изменениям времени жизни носителей заряда и удельного сопротивления кремния с низкой концентрацией легирующей примеси, что негативно влияет на параметры различных приборов: фотодиодов, микросхем, солнечных элементов.

Поэтому важное значение имеет выяснение параметров процесса (температура, атмосфера в реакторе, условия на поверхности образцов и т. д.), определяющих преобладающий тип точечных дефектов и их влияние на

процессы образования микродефектов и термодиффузии.

В работе [1] на основе анализа экспериментальных профилей распределения термодоноров, возникающих при быстром термическом отжиге (RTA) пластин из кремния, выращенного методом Чохральского (Cz-Si) [2], была предложена модель, объясняющая увеличение коэффициента диффузии вакансий при отжиге в кислороде по сравнению с отжигом в инертной среде (аргон). Модель основана на предположении о захвате части вакансий примесными центрами (атомы никеля, азота).

Целью настоящей работы является определение влияния газовой среды на профили распределения термодоноров в кремнии, выращенным методом бестигельной зонной плавки (Fz-Si), при относительно длительных высокотемпературных отжигах в диффузионных печах сопротивления.

Климанов Евгений Алексеевич, гл.н.с., д.т.н.

АО «НПО «Орион».

Россия, 111538, Москва, ул. Косинская, 9.

Статья поступила в редакцию 23 ноября 2020 г.

© Климанов Е. А., 2020

Эксперимент

В эксперименте использовались слитки кремния *p*-типа, выращенные методом бестигельной зонной плавки.

гельной зонной плавки в вакууме (Fz-Si) диаметром 35 мм с сопротивлением 10–20 (кОм см) (концентрацией бора $\sim 10^{12}$ см⁻³), и содержанием кислорода менее 2×10^{16} см⁻³.

Перед термическими обработками (ТО) поверхность слитков обрабатывалась в горячих органических растворителях и растворе $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O} = 1:1:5$ при 80 °С.

Для сравнения определялись профили распределения термодоноров $N_{\text{тд}}(x)$ по диаметру нескольких слитков кремния, прошедших ТО в среде кислорода и аргона (рисунок) при температуре $T = 1150$ °С в течение 10–180 минут. Приведенные данные получены из результатов измерений удельного сопротивления (ρ) по диаметру слитков в предположении, что изменения ρ в результате ТО связаны с термодонорами, образующими донорный уровень $E_D = (E_v + 0,4)$ эВ [3] и используя выражение:

$$N_{\text{тд}} = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_D}{kT}\right)(\rho/\rho_0 - 1), \quad (1)$$

где n_i – собственная концентрация носителей в кремнии при комнатной температуре; $(E_i - E_D)$ – разность уровней середины запрещенной зоны и термодоноров; ρ_0, ρ – удельное сопротивление исходное и после ТО.

Оценка коэффициента диффузии термодоноров из профилей распределения дает значение $D \sim 5 \times 10^{-5}$ см²/с при диффузии в среде кислорода и приблизительно на порядок меньше в случае аргона. Увеличение скорости охлаждения образцов после ТО от 5 до 100 град./мин

увеличивала концентрацию термодоноров, но мало влияла на оценку.

Обсуждение результатов

Модель, предложенная в работе [1], основана на следующих предположениях:

1. Основным типом точечного дефекта при РТА являются вакансии.

2. Донорами являются комплексы вакансий с примесными атомами (ловушками).

3. Измеряемый коэффициент диффузии вакансий определяется долей свободных вакансий и уменьшается при увеличении концентрации ловушек (атомов азота, никеля).

4. РТА в среде кислорода уменьшает концентрацию ловушек из-за наличия защитного окисла, снижающего концентрацию ловушек.

5. Измеряемый коэффициент диффузии вакансий определяется долей свободных вакансий:

$$D = D_v \frac{C_v}{C_v + C_v^*}, \quad (2)$$

где C_v и C_v^* – концентрации свободных и захваченных вакансий.

Результаты нашей работы также указывают на резкое увеличение коэффициента диффузии термодоноров (более, чем на порядок) при длительной высокотемпературной обработке в кислородной среде по сравнению с обработкой в инертной среде (аргон) (см. рисунок).

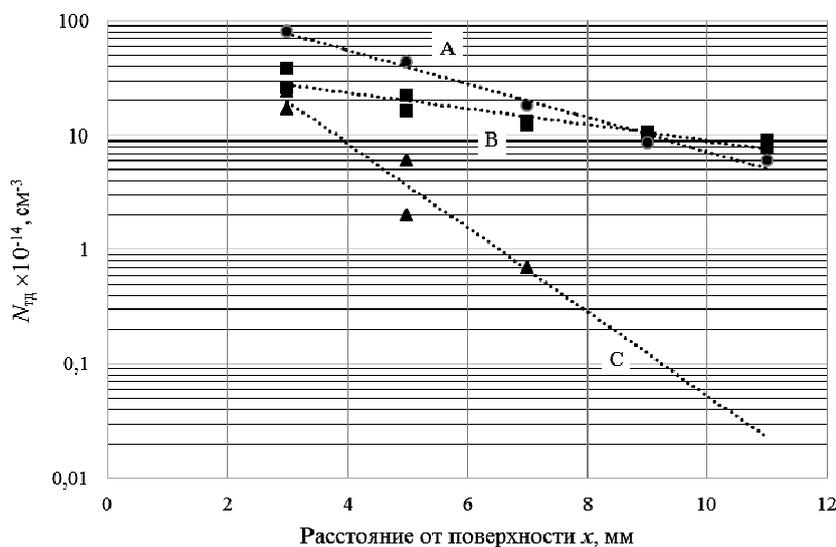


Рисунок. Профиль распределения термодоноров при диффузии в различных газовых средах при $T = 1150$ °С: А – в кислороде при $t = 15$ минут, В – в аргоне при $t = 180$ минут, С – в аргоне при $t = 10$ минут.

Однако предположение о том, что это связано с уменьшением концентрации ловушек из-за защитных свойств окисла, в нашем случае не подтверждается, так как при обработке в аргоне наблюдается заметное снижение концентрации термодоноров по сравнению с обработкой в кислороде.

Возможным объяснением является следующее. При термообработке в аргоне преобладающим типом точечного дефекта являются вакансии, диффундирующие от поверхности в объем образцов. В Fz-Si термодонорами (X_i) являются быстродиффундирующие примеси (в частности, межузельные атомы железа), значительная часть которых при обработке в аргоне захватывается вакансиями, зная центры (X_s), не влияющие на проводимость кремния p -типа, по реакции:



В работе [3] было показано, что при низкотемпературных отжигах (НТО) образцов Fz-Si, термообработанных при $T = 1150^\circ\text{C}$, синхронно с уменьшением концентрации термодоноров в Fz-Si p -типа на величину $\Delta N(t)$ наблюдается образование термоакцепторов в Fz-Si n -типа приблизительно в той же концентрации. Предполагалось, что при НТО часть термодоноров из межузельного положения переходит в положение замещения по реакции (3) с образованием термоакцепторов. При высокотемпературной диффузии в среде аргона данный механизм должен приводить к уменьшению наблюдаемого коэффициента диффузии термодоноров в соответствии с (2), что и подтверждается результатами данной работы.

При термообработке в среде кислорода преобладают межузельные атомы кремния, а концентрация вакансий значительно меньше, что уменьшает вероятность процессов захвата ими межузельной примеси и приводит к увеличению наблюдаемого коэффициента диффузии термодоноров.

Выводы

Показано, что при высокотемпературной обработке газовая атмосфера в реакторе существенно влияет на величину измеряемого коэффициента диффузии термодоноров из-за различного типа преобладающих точечных дефектов.

При термообработке в инертной среде аргона преобладают вакансии, захватывающие часть межузельных атомов примесей (термодоноров) с переходом их положение замещения, что приводит к уменьшению измеряемого коэффициента диффузии термодоноров.

При термообработке в кислороде преобладают межузельные атомы кремния, концентрация вакансий падает и измеряемый коэффициент диффузии термодоноров возрастает, так как уменьшаются процессы захвата их вакансиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Voronkov V. V. // *Physica status solidi A*. 2019. Vol. 216. P. 1900130.
2. Capello L., Bertrand I., Kononchuk O. // *Physica status solidi A*. 2017. Vol. 214. P. 1700275.
3. Климанов Е. А. // *Успехи прикладной физики*. 2016. Т. 4. № 5. С. 471.

The influence of the gas environment on the diffusion of thermodonor in silicon

E. A. Klimanov

Orion R&P Association, JSC
9 Kosinskaya st., Moscow, 111538, Russia

Received November 23, 2020

It was shown from results thermal treatments at 1100 °C float-zone silicon (FZ-Si), that donor depth profiles are different at different gas ambient: oxygen or argon. The donor diffusivity is significantly smaller at argon oxygen.

The probable reason this phenomena is difference in predominant point defect at thermal treatments. There is silicon interstitiales in oxygen ambient and vacancies in argon. Vacancies acts as efficient traps for interstitial impurities (donors). This is probable reason reduction donor diffusivity in argon ambient.

Keyword: thermodonor, diffusion coefficient, vacancies, interstitial atoms.

REFERENCES

1. V. V. Voronkov, Physica status solidi A **216**, 1900130 (2019).
2. L. Capello, I. Bertrand, and O. Kononchuk, Physica status solidi A **214**, 1700275 (2017).
3. E. A. Klimanov, Usp. Prikl. Fiz. 4 (5), 471 (2016).