

# Взаимодействие примеси меди с радиационными дефектами в легированном бором кремнии

© Н.А. Ярыкин<sup>†</sup>, J. Weber\*

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Россия

\* Technische Universität Dresden,  
01062 Dresden, Germany

(Получена 2 февраля 2010 г. Принята к печати 12 февраля 2010 г.)

Изучается спектр глубоких уровней, формирующихся в легированных бором монокристаллах кремния, выращенных методом Чохральского, в результате взаимодействия радиационных дефектов и примеси меди. Показано, что, независимо от порядка введения дефектов (как при низкотемпературной диффузии меди в предварительно облученные электронами кристаллы, так и при облучении загрязненных медью образцов), возникает один и тот же набор глубоких уровней. В дополнение к обычным радиационным дефектам в медьсодержащих кристаллах выявлены три уровня. Это уже упоминавшийся в литературе центр  $E_v + 0.49$  эВ, а также ранее не связываемые с медью уровень  $E_v + 0.51$  эВ и уровень, близкий к донорному уровню дивакансии. На основе анализа концентрационных профилей межузельная пара углерод–кислород исключена из возможных прекурсоров медьсодержащего центра  $E_v + 0.49$  эВ.

## 1. Введение

Медь является одной из важнейших примесей в кремнии, так как известно, что ее наличие (особенно, в форме преципитатов) может приводить к серьезному ухудшению параметров электронных приборов [1,2]. Поэтому в предыдущие десятилетия были разработаны эффективные приемы, позволяющие существенно снизить загрязнение медью в процессе технологических обработок. Однако переход на медные межэлементные соединения, а также широкое развитие производства дешевого (и „грязного“) „солнечного“ кремния снова сделали актуальным изучение свойств меди в кремнии. В частности, важно изучить взаимодействие меди с радиационными дефектами, так как в результате такого взаимодействия могут образовываться зародыши медьсодержащих преципитатов. Радиационные дефекты могут создаваться при таких технологических обработках, как например ионная имплантация или реактивное плазменное травление.

Однако число работ (как экспериментальных, так и теоретических), посвященных исследованию взаимодействия меди с радиационными дефектами, весьма ограничено [3–9]. Основной результат теоретических работ [7–9] сводится к тому, что образование комплексов меди и радиационных дефектов во многих случаях является энергетически выгодным. Так, реакция заранее созданной вакансии с межузельной медью  $Cu_i$ , в результате которой образуется примесь замещения  $Cu_s$ , происходит с выделением около 2.7 эВ [7]. Еще более выгодным ожидается взаимодействие меди с многовакансионными комплексами, что показано на примере гексавакансии [7]. Реакция с вакансией оказывается энергетически выгодной даже в том случае, когда вакансия входит в состав А-центра (комплекс  $V-O$ ), хотя пред-

сказанная структура конечного комплекса отличается у разных групп [8,9].

Экспериментально спектр и концентрация радиационных дефектов с глубокими уровнями в кристаллах с медью изучались в основном методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) в образцах *n*-типа [4,5,9]. Следует отметить, что результаты этих работ весьма противоречивы. Так, в недавней работе Маркевича с соавт. [9] два новых глубоких уровня в кремнии, облученном быстрыми электронами, приписаны медьсодержащим центрам, в то время как эти уровни не были обнаружены в более ранней работе [5]. В работе [5] утверждается, что присутствие меди влияет на скорость введения „обычных“ радиационных дефектов в процессе облучения при комнатной температуре, тогда как в работе [9] содержится прямо противоположное утверждение. Эти работы согласуются в том, что температура отжига радиационных дефектов вакансионного типа, дивакансий и А-центров, понижается в присутствии меди, хотя величина эффекта значительно отличается в разных экспериментах [4,5,9].

Взаимодействие меди с радиационными дефектами в кристаллах *p*-типа изучалось, насколько известно авторам, только в двух работах [3,6]. В первой из них не было обнаружено каких-либо новых радиационных дефектов с уровнями в нижней половине запрещенной зоны. Напротив, в работе [6] было обнаружено, что загрязнение медью приводит к появлению уровня  $E_v + 0.52$  эВ ( $E_v$  — энергия потолка валентной зоны), концентрация которого сравнима с концентрацией основных радиационных дефектов. Можно предположить, что такое расхождение связано с особенностями упомянутых экспериментов: в работе [3] производилось  $\gamma$ -облучение образцов, которые были предварительно насыщены медью при высокой температуре, в то время как в [6] медь вводилась в уже облученные кристаллы путем напыления медного диода Шоттки.

<sup>†</sup> E-mail: NAY@iptm.ru

Основная цель настоящей работы состоит в проверке этого предположения путем выполнения двух взаимодополняющих экспериментов: а — облучения электронами загрязненных медью образцов и б — введения меди в такие же кристаллы, уже облученные в аналогичных условиях. Кроме того, в работе приводится новая информация о возможных прекурсорах медьсодержащего дефекта, ранее обнаруженного в работе [6].

## 2. Методика эксперимента

Работа выполнена на двух пластинах кремния *p*-типа, вырезанных из разных слитков, выращенных методом Чохральского (Cz-Si). Концентрации бора и кислорода в них составляли соответственно  $(0.8\text{--}1.2) \cdot 10^{15}$  и  $(0.7\text{--}1.0) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Концентрация углерода замещения во всех пластинах была ниже предела обнаружения ( $\sim 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ).

Радиационные дефекты вводились облучением электронами с энергией около 5 МэВ при комнатной температуре. Доза облучения  $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  набиралась за 20–30 мин.

Введение меди в образцы производилось двумя способами. Исходные необлученные пластины отжигались в течение 15 мин при температуре 750°C в загрязненной медью кварцевой ампуле с последующей закалкой в воду (указанные время и температура являются достаточными для равномерного распределения меди по толщине пластин [10]). Отсутствие заметного спектра глубоких уровней в таких кристаллах указывает на то, что основная часть меди находилась либо в межузельном состоянии, либо в виде пар В–Cu [10].

Низкотемпературное введение меди в облученные кристаллы осуществлялось путем их химического травления в загрязненном медью растворе кислот ( $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:7$ , 100 мг меди на 100 мл раствора). После травления образцы промывались водой и прогревались при 350 К в течение 3 ч. Подобная термообработка облученных кристаллов после травления в чистом растворе не приводила к заметным изменениям спектра глубоких уровней. Концентрация центров с глубокими уровнями в исходных (необлученных) кристаллах после низкотемпературного введения меди была ниже  $10^{11} \text{ см}^{-3}$ .

Диоды Шоттки для электрических измерений изготавливались термическим напылением Al через маску с отверстиями диаметром 1.5–2 мм. Непосредственно перед напылением Al все образцы промывались последовательно в 10%-ном растворе HF и деионизированной воде. Омический контакт осуществлялся путем втирания In–Ga эвтектики в тыльную сторону пластин. Измерения концентрационных профилей свободных дырок и спектров глубоких уровней проводились стандартными методами вольт-фарадных характеристик и нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) в диапазоне температур 80–300 К. Формирование сигнала DLTS осуществлялось путем свертки измеренной релаксации емкости с синусоидальной весовой функцией.

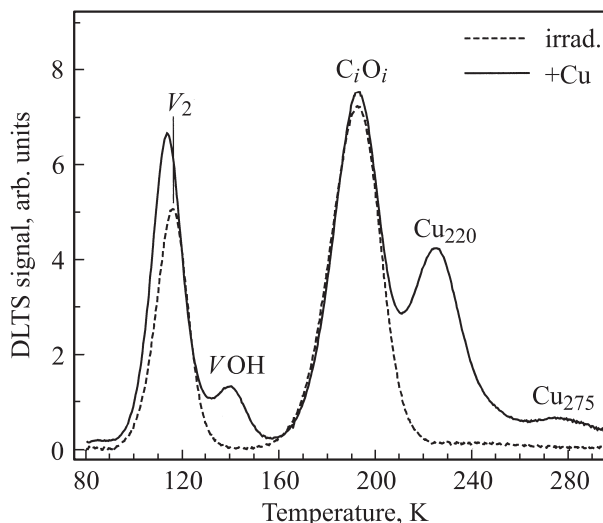


Рис. 1. Кривые DLTS, измеренные на облученном электроном кристалле *p*-Si до (штриховая) и после (сплошная) введения меди при температуре 350 К. Скорость эмиссии дырок в максимуме пиков  $49 \text{ с}^{-1}$ .

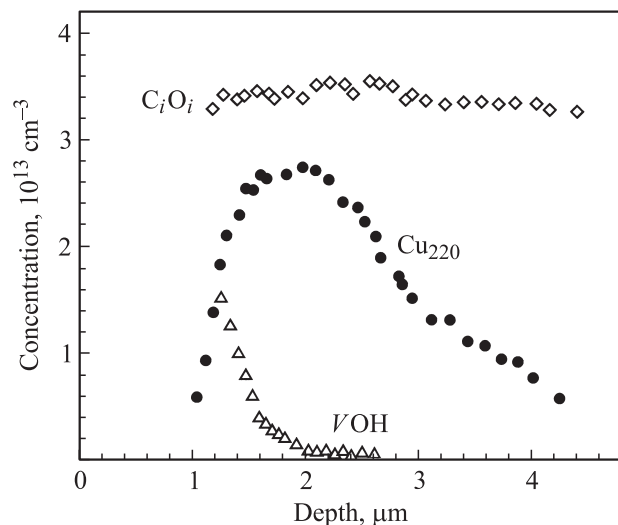
## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Введение меди в облученные кристаллы

Стандартный спектр глубоких уровней, измеренный методом DLTS в облученных кристаллах *p*-типа, представлен штриховой кривой на рис. 1. Два пика DLTS соответствуют эмиссии дырок с донорных уровней дивакансии ( $V_2$ ) и межузельной пары углерод–кислород ( $C_iO_i$ ). Поскольку условия измерения этой кривой были выбраны таким образом, что вклад в сигнал DLTS давали только центры, расположенные на глубине 2–4 мкм, в спектре не видно пиков, связанных с наличием в приповерхностных слоях водорода, введенного при химическом травлении.

Сплошная кривая на рис. 1 показывает спектр DLTS, измеренный в приповерхностной области облученного кристалла после низкотемпературного введения меди. В дополнение к обычно наблюдаемому в таких условиях пику, соответствующему комплексу водорода с А-центром (VOH) [11,12], в спектре появляется большой пик, обозначенный  $\text{Cu}_{220}$ <sup>1</sup>. Энергия активации и сечение захвата, определенные для уровня  $\text{Cu}_{220}$  по кривой Аррениуса в диапазоне скоростей эмиссии дырок  $5\text{--}2000 \text{ с}^{-1}$ , составляют соответственно  $493 \pm 3 \text{ мэВ}$  и  $6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ . Следует отметить, что комбинация этих параметров дает практически те же скорости эмиссии дырок, что и найденные для уровня  $E_v + 0.52 \text{ эВ}$ , сформированного в аналогичных условиях путем напыления медного диода Шоттки [6] (расхождение соответствует смещению пика  $\text{Cu}_{220}$  на  $\sim 2 \text{ К}$ ). Поэтому мы полагаем, что в данной работе наблюдается тот же медьсодержащий центр, что и в работе [6].

<sup>1</sup> В таких обозначениях нижний индекс приблизительно показывает температуру максимума пика.



**Рис. 2.** Концентрационные профили некоторых дефектов, обнаруженных в облученном электронами кристалле  $p$ -Si после введения меди при 350 K.

В дополнение к уже упомянутым пикам следует отметить еще две особенности на рис. 1. Во-первых, процедура низкотемпературного введения меди приводит к появлению небольшого пика, обозначенного  $Cu_{275}$  и соответствующего уровню  $E_v + 0.51$  эВ. Далее мы приведем дополнительные аргументы в пользу предположения о связи этого пика с медьсодержащим комплексом. Во-вторых, пик DLTS при температуре  $\sim 115$  K смещается в сторону низких температур и *увеличивается* по амплитуде в результате введения меди. Такое поведение указывает на наличие еще одного уровня, возможно, связанного с примесью меди.

Концентрационные профили центров с глубокими уровнями в облученном образце после низкотемпературного введения меди показаны на рис. 2. Концентрация уровня  $Cu_{220}$  заметно падает в глубь образца, указывая на то, что большая часть меди остается в приповерхностной области. Интегрирование концентрации  $Cu_{220}$  по глубине дает нижнюю оценку  $\sim 6 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  для количества меди в образце в результате низкотемпературной обработки.

Из рис. 2 видно, что формирование уровня  $Cu_{220}$  не оказывает практически никакого влияния на концентрацию  $C_iO_i$  пар, хотя их концентрации сравнимы на глубине около 2 мкм. Это наблюдение исключает возможность того, что  $C_iO_i$ -центры являются прекурсорами медьсодержащего центра  $Cu_{220}$ , как это предполагалось ранее [6]. Учитывая, что комплекс  $C_iO_i$  является основным дефектом межузельного типа в  $Cz$ -Si, и принимая во внимание максимальную концентрацию центра  $C_{220}$ , можно предположить, что его прекурсором является основной вакансионный комплекс, т. е. А-центр.

Профиль связанного с водородом дефекта VON, также приведенный на рис. 2, показывает, что в результате прогрева при 350 K водород проникает только на 1.5–2 мкм

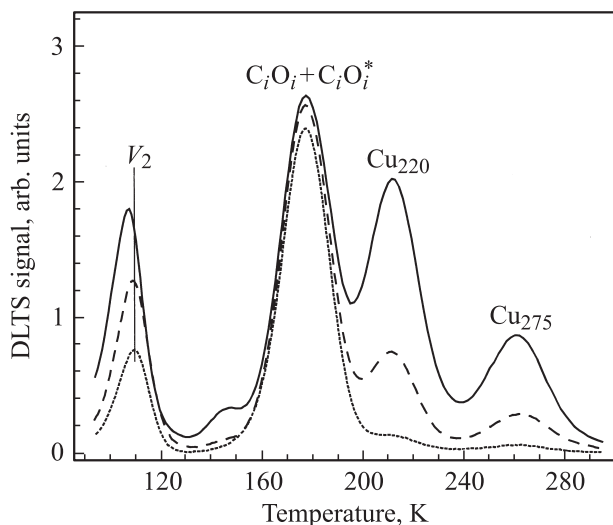
в глубь пластины. Таким образом, можно заключить, что формирование уровня  $Cu_{220}$  не связано с присутствием водорода.

### 3.2. Облучение кристаллов с примесью меди

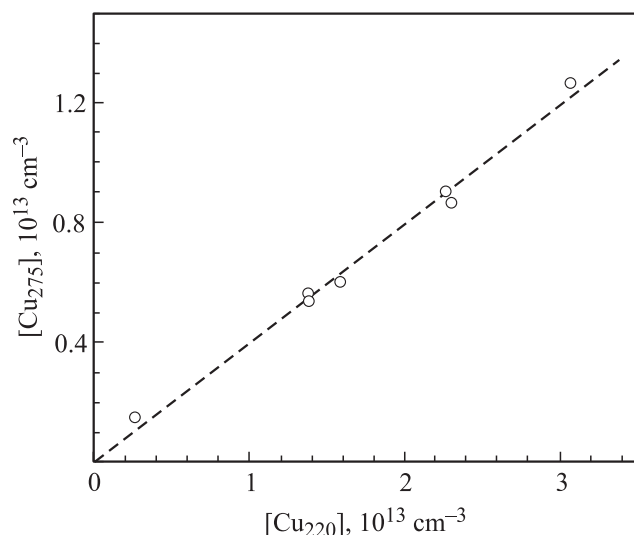
Спектр радиационных дефектов в образцах, которые перед облучением отжигались при 750°C в загрязненной медью ампуле, показан сплошной кривой на рис. 3. Надо отметить, что в этом эксперименте коррелятор в установке DLTS был настроен на меньшую скорость эмиссии, что привело к уменьшению температуры максимумов всех пиков. Кроме того, облученные образцы хранились до измерения при отрицательной температуре, вследствие чего в спектре проявляется сигнал как от стабильной, так и метастабильной конфигурации пары углерод–кислород [13].

Важным результатом является то, что все особенности, отмеченные после низкотемпературного введения меди в облученные кристаллы (рис. 1), — пики  $Cu_{220}$  и  $Cu_{275}$ , а также возникновение дополнительного сигнала на низкотемпературном спаде пика дивакансии можно видеть и на рис. 3. Нужно, однако, отметить, что амплитуда  $Cu_{275}$  (по отношению к интенсивности  $Cu_{220}$ ) заметно больше на рис. 3. Это может быть связано с частичным отжигом пика  $Cu_{275}$  уже в процессе введения меди при 350 K. Кроме того, небольшой пик около 150 K (рис. 3) не наблюдался после введения меди в облученные кристаллы.

Штриховая и пунктирные кривые на рис. 3 были измерены на образцах, которые после насыщения медью при



**Рис. 3.** Кривые DLTS, измеренные на облученном электронами кристалле  $p$ -Si с медью. По условиям измерения, вклад в сигнал дают только центры, расположенные вдали от поверхности. Облучение проводилось либо сразу после диффузии меди при 750°C (сплошная кривая), либо после дополнительного отжига при 480°C в течение 15 мин (штрихи) или 2 ч (пунктир). Скорость эмиссии дырок в максимуме пиков  $11.8 \text{ с}^{-1}$ .



**Рис. 4.** Корреляция между концентрациями уровней  $\text{Cu}_{220}$  и  $\text{Cu}_{275}$ , созданных при облучении электронами образцов, прошедших различную дополнительную термообработку после введения меди при  $750^\circ\text{C}$ . Линия соответствует наилучшей подгонке прямой, проходящей через начало координат.

$750^\circ\text{C}$  (но до облучения) были дополнительно отожжены при  $480^\circ\text{C}$ . В настоящее время нет окончательной ясности относительно того, что происходит с медью в наших образцах при такой термообработке. В принципе температура и время отжига вполне достаточны для диффузии меди к поверхности и формирования там precipitates [10]. Однако, независимо от того, какой именно механизм обуславливает изменение концентрации (или состояния) меди в образцах, из рис. 3 видно, что предварительная термообработка при  $480^\circ\text{C}$  приводит к существенному уменьшению концентрации радиационных центров  $\text{Cu}_{220}$  и  $\text{Cu}_{275}$ , а также уменьшению амплитуды пика около 110 К и его сдвигу к положению, соответствующему уровню дивакансии. Интересно, что отжиг при  $480^\circ\text{C}$ , изменяя абсолютные концентрации дефектов, сохраняет отношение концентраций уровней  $\text{Cu}_{220}$  и  $\text{Cu}_{275}$  с точностью лучше 10% (рис. 4). Это однозначно свидетельствует о том, что уровень  $\text{Cu}_{275}$  также связан с медью.

## 4. Заключение

Таким образом, в работе показано, что спектр глубоких уровней в облученных кристаллах кремния с примесью меди в основном не зависит от последовательности, в которой производятся диффузия меди и облучение. Во всех случаях, когда в кристалле присутствуют медь и радиационные дефекты, наблюдаются медьсодержащие центры  $\text{Cu}_{220}$  с энергией активации 0.49 эВ и  $\text{Cu}_{275}$  с уровнем  $E_v + 0.51$  эВ. Кроме того, формирование этих центров всегда сопровождается появлением еще одного уровня, близкого к донорному уровню дивакансии. Из анализа концентрационных профилей

обнаруженных дефектов сделан вывод, что межузельная пара углерод–кислород не может служить прекурсором по крайней мере для доминирующего медьсодержащего комплекса  $\text{Cu}_{220}$ .

## Список литературы

- [1] K. Graff. *Metal impurities in silicon-device fabrication* (Berlin, Springer, 1995).
- [2] A.A. Istratov, E.R. Weber. *Appl. Phys. A*, **66**, 123 (1998).
- [3] S.J. Pearton, A.J. Tavendale. *J. Appl. Phys.*, **54**, 1375 (1983).
- [4] B.G. Svensson, M.O. Aboelfotoh, J.L. Lindström. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 3028 (1991).
- [5] S. Tamulevicius, B.G. Svensson, M.O. Aboelfotoh, A. Hallén. *J. Appl. Phys.*, **71**, 4212 (1992).
- [6] M.O. Aboelfotoh, B.G. Svensson. *Phys. Rev. B*, **52**, 2522 (1995).
- [7] S.K. Estreicher. *Phys. Rev. B*, **60**, 5375 (1999).
- [8] D. West, S.K. Estreicher, S. Knack, J. Weber. *Phys. Rev. B*, **68**, 035 210 (2003).
- [9] V.P. Markevich, A.R. Peaker, I.F. Medvedeva, V. Gusakov, L.I. Murin, B.G. Svensson. *Sol. St. Phenomena*, **131–133**, 363 (2008).
- [10] A.A. Istratov, E.R. Weber. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, G21 (2002).
- [11] О.В. Феклисова, Н.А. Ярыкин, Е.Б. Якимов, Й. Вебер. *ФТП*, **35**, 1417 (2001).
- [12] O.V. Feklisova, N. Yarykin, E.B. Yakimov, J. Weber. *Physica B*, **308–310**, 210 (2001).
- [13] L.I. Khirunenko, Yu.V. Pomozev, N.A. Tripachko, M.G. Sosnin, A. Duvanskii, L.I. Murin, J.L. Lindström, S.B. Lastovskii, L.F. Makarenko, V.P. Markevich, A.R. Peaker. *Sol. St. Phenomena*, **108–109**, 261 (2005).

Редактор Л.В. Беляков

## Interaction of copper impurity with radiation defects in boron-doped silicon

N. Yarykin, J. Weber\*

Institute of Microelectronics Technology,  
Russian Academy of Sciences,  
142432 Chernogolovka, Russia

\* Technische Universität Dresden,  
01062 Dresden, Germany

**Abstract** The deep-level spectrum formed in the boron-doped Cz-grown silicon crystals as a result of copper interaction with radiation defects is studied in this work. Independent of the sequence of defect introduction, the same set of deep levels is shown to originate due to 1) the low-temperature copper diffusion in the electron-irradiated samples and 2) the irradiation of copper-contaminated crystals. Besides ordinary radiation defects, three additional levels are revealed in the copper-doped crystals. These are the  $E_v + 0.49$  eV center, which was already reported in the literature, the  $E_v + 0.51$  eV level, and a level which is close to the divacancy donor level. Analysis of the defect depth profiles rules out the interstitial carbon-oxygen pair from the possible precursors for the copper-related  $E_v + 0.49$  eV center.