
ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

Д.Э. Назыров

ГЕТТЕРИРОВАНИЕ ЗОЛОТА САМАРИЕМ И ГАДОЛИНИЕМ В КРЕМНИИ

*Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Вузгородок, НУУз, г. Ташкент, 700174, Республика Узбекистан*

Впервые методами меченых атомов, автордиографии, изотермической релаксации емкости и тока, измерения проводимости и эффекта Холла установлено эффективное геттерирование золота в кремнии при совместной или последовательной диффузии редкоземельных элементов самария или гадолиния в кремний, в приповерхностных слоях кремния, где имеется область высокой концентрации элемента IIIA группы – самария и гадолиния, а также в объеме кремния.

Известно, что при изготовлении полупроводниковых приборов для очистки полупроводникового кремния от быстродиффундирующих примесей, как растворенных в объеме, так и проникающих с поверхности в процессе диффузионного отжига, широко применяется методика геттерирования, то есть использование области высокой концентрации элементов III и V групп – в основном фосфора и бора, а также других элементов в приповерхностных областях исходных пластин кремния. Это приводит к существенному уменьшению содержания неконтролируемых быстродиффундирующих примесей в пластинах кремния и, как следствие, к увеличению времени жизни неосновных носителей заряда и улучшению диодных характеристик *p-n* переходов [1–3].

В [4] было обнаружено, что редкоземельные элементы (РЗЭ), нанесенные на поверхность кремния, выступают в процессе диффузионного отжига в качестве геттера быстродиффундирующих примесей, как присутствующих в объеме, так и проникающих с поверхности.

В настоящей работе исследована возможность геттерирования быстродиффундирующей примеси золота в кремнии при помощи РЗЭ самария, а также гадолиния. Выбор самария и гадолиния обусловлен их малыми коэффициентами диффузии в кремнии ($D \sim 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при $T = 1200^\circ\text{C}$) [5–7], что обеспечивает неглубокое проникновение самария, а также гадолиния в объем пластины кремния за время диффузионного отжига, которое удовлетворяет требования для выбора примеси – материала, используемого в практике в качестве геттера.

Были выполнены две серии опытов. В первой серии (опыты по геттерированию золота, растворенного в объеме) образцы предварительно равномерно легировались быстродиффундирующей примесью золота [8], а затем на одну из больших поверхностей напылялся металлический слой самария или гадолиния и проводился отжиг.

Во второй серии опытов (геттерирование золота, проникающего в объем при термообработке) на одну из больших поверхностей кремния, не содержащего примеси, напылялось сперва золото, а потом самарий или гадолиний. Имелись контрольные образцы (без золота, самария и гадолиния), а также те, на поверхность которых было напылено только золото.

Легирование проводилось диффузионным путем на воздухе в течение двух часов при температуре $T = 200^\circ\text{C}$. Для исследований использовались образцы кремния марки КЭФ-15 с ориентацией $\langle 100 \rangle$, с типичными размерами $20 \times 10 \times 1$ мм. Перед напылением примесей, как золота, так и самария, а также гадолиния, образцы последовательно промывались для удаления неконтролируемых примесей с поверхности кремния в толуоле, ацетоне, царской водке, смеси $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$ и дистиллированной воде. При этих же условиях отжигались и контрольные образцы.

После диффузии золота в кремний, проводившейся на воздухе при 1200°C в течение двух часов, образцы промывались в HF , $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$ и H_2O , такая промывка обычно позволяет практически полностью удалять оставшийся на их поверхности источник диффузии, после чего с образцов хими-

ческим травлением удалялся слой толщиной до 150 мкм. Затем на одну из этих поверхностей напылялся самарий или гадолиний, и при 1200⁰С в течение двух часов на воздухе проводился диффузионный отжиг. После этого образцы вновь промывались в HF, H₂O₂:HCl, царской водке и H₂O для удаления с поверхности окисного слоя и непродиффундировавшего диффузанта.

Профиль концентрации носителей заряда определялся методом стравливания тонких слоев (в растворе 1HF:40HNO₃) и измерения проводимости, а также эффектом Холла. Предполагалась полная ионизация примесей в кремнии, то есть считалось, что концентрация примесей золота, самария, а также гадолиния $c(x)$ равна концентрации носителей заряда $n(x)$ или $p(x)$: $c(x) = n(x)$ или $p(x)$.

Толщина снятых слоев выяснялась взвешиванием образца на весах ВЛР-20 и изменялась в пределах 0,1–10 мкм. Электрические измерения, проведенные в нескольких точках поверхности, свидетельствовали о равномерном распределении примеси по сечению образца и об отсутствии включений второй фазы.

Концентрация носителей заряда $n(x)$ и $p(x)$ определялась по формуле

$$n(x) \text{ или } p(x) = \frac{1}{e} \frac{\left(\frac{d\sigma_s}{dx}\right)^2}{\frac{d}{dx}(R_s \sigma_s^2)}. \quad (1)$$

Здесь R_s – измеряемый (эффективный) коэффициент Холла, σ_s – поверхностная проводимость, e – заряд электрона. Отметим, что эта формула представлена в работе [9] в более общем виде, учитывающем различие холловской и дрейфовой подвижностей.

Выполнялись также серии исследований на основе меченых атомов золота – ¹⁹⁸Au, ¹⁵³Sm и ¹⁵⁹Gd. Активация атомов золота, самария и гадолиния проводилась в ЛИЯФ им. Б.П. Константинова РАН. Изотопы ¹⁹⁸Au, ¹⁵³Sm и ¹⁵⁹Gd напылялись на поверхность образца. После диффузии и последующих промывок, а также при снятии слоев выполнялось радиографирование для контроля равномерности легирования. Активность образцов измерялась на установках малого фона УМФ-1500М с β-счетчиком СБТ-11 и на БДБСЗ-ІеМ со сцинтилляционным счетчиком NaI(Tl). Идентификация γ-спектров ¹⁹⁸Au, ¹⁵³Sm и ¹⁵⁹Gd проводилась также на анализаторе импульсов АИ-1024.

Электрические измерения показали, что образцы кремния, легированные только золотом (рис. 1.1), при вышеуказанных условиях становятся высокоомными. Как известно [8], золото принадлежит к группе примесных элементов, которые имеют высокие значения коэффициента диффузии, малую растворимость в кремнии. Золото в кремнии n -типа создает два глубоких энергетических уровня (ГУ) в запрещенной зоне: $E_c - 0,54$ эВ и $E_v + 0,35$ эВ [10], при этом уровень $E_c - 0,54$ эВ является акцепторным и при больших концентрациях компенсирует исходный материал.

Для выяснения причины повышения удельного сопротивления образцов n -Si<Au> на пластинах создавался барьер Шоттки (напыление золота в вакууме при температурах подложки <100⁰С) и применялась методика изотермической релаксации тока для компенсированных образцов [11].

Установлено, что $\tau(T)$ зависимость для образцов n -Si<Au> совпадает с $\tau(T)$ зависимостью для глубокого акцепторного уровня $E_c - 0,54$ эВ при наличии золота [12] (рис. 2). Это указывает на то, что уменьшение концентрации носителей заряда в образцах n -Si<Au> обусловлено наличием золота в объеме кремния.

Зависимость удельного сопротивления и концентрации носителей заряда от профиля введенного золота в образцах n -Si<Au> хорошо согласуется с данными работ [8,13,14], что опять указывает на компенсирующую роль акцепторного уровня золота (рис. 1.1).

На рис. 1.1 приведено типичное распределение концентрации носителей заряда по толщине $n(x)$ одного из образцов Si<Au>, полученное при помощи последовательного удаления слоев. Рис. 1.3 и 1.4 соответствуют распределениям $n(x)$ образцов Si<Au> после предварительного снятия слоев со всех сторон до 150 мкм и впоследствии термически отожженных при 1200⁰С в

течение двух часов, нанесенным на поверхность слоями самария и гадолиния. Анализ распределения $n(x)$ в контрольных (без примеси золота) образцах кремния, прошедших отжиг при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение двух часов, для учета влияния термической обработки на электрические свойства кремния показал, что после первого, а также повторного отжигов удельное сопротивление и концентрация носителей заряда в контрольных образцах лишь незначительно изменились, а тип проводимости их остался неизменным.

Из приведенных зависимостей видно, что концентрация носителей заряда в образцах $\text{Si}\langle\text{Au}+\text{Sm}\rangle$ и $\text{Si}\langle\text{Au}+\text{Gd}\rangle$ значительно превышает концентрацию носителей заряда в образцах $\text{Si}\langle\text{Au}\rangle$. Такое распределение $n(x)$ может быть обусловлено профилем распределения компенсирующей примеси Au в образцах $\text{Si}\langle\text{Au}+\text{Sm}\rangle$ и $\text{Si}\langle\text{Au}+\text{Gd}\rangle$.

На рис. 3.1 приведено концентрационное распределение золота в образцах $\text{Si}\langle\text{Au}\rangle$, полученное методом меченых атомов и последовательным удалением слоев. Рис. 3.2 соответствует распределению золота в контрольных образцах (без слоя самария и гадолиния) после удаления слоя ~ 150 мкм и повторного отжига при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение двух часов. Подвижность носителей заряда и тип проводимости в объемах образцов $\text{Si}\langle\text{Au}\rangle$ и $\text{Si}\langle\text{Au}+\text{Sm}\rangle$, а также в $\text{Si}\langle\text{Au}+\text{Gd}\rangle$ после удаления слоя ~ 150 мкм остаются неизменными, как в исходных образцах, что удовлетворительно согласуется с данными [13].

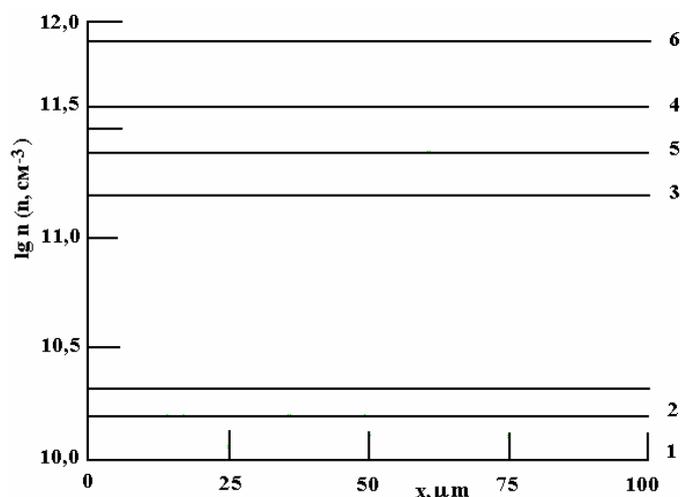


Рис. 1. Распределение концентрации носителей заряда $n(x)$ по толщине образцов (после снятия слоя ~ 150 мкм): 1 – в образцах $\text{Si}\langle\text{Au}\rangle$; 2 – носителей заряда в контрольных образцах $\text{Si}\langle\text{Au}\rangle$ (без слоя Sm и Gd) после удаления слоя – 150 мкм; повторный отжиг при $T = 1200^\circ\text{C}$, $t = 2$ час; 3 – образцов $\text{Si}\langle\text{Sm}+\text{Au}\rangle$ после повторного отжига при $T = 1200^\circ\text{C}$, $t = 2$ час, со слоем самария (последовательная диффузия с предварительным удалением слоя ~ 150 мкм после диффузии золота); 4 – в образцах $\text{Si}\langle\text{Gd}+\text{Au}\rangle$ после повторного отжига при $T = 1200^\circ\text{C}$, $t = 2$ час со слоем гадолиния (последовательная диффузия с предварительным удалением слоя ~ 150 мкм после диффузии золота); 5 – в образцах $\text{Si}\langle\text{Sm}+\text{Au}\rangle$ (совместная диффузия); 6 – в образцах – $\text{Si}\langle\text{Gd}+\text{Au}\rangle$ (совместная диффузия)

Из сравнения приведенных зависимостей $c(x)$ видно, что повторная термообработка приводит к некоторому уменьшению полной концентрации золота в объеме кремния и к увеличению в 1,5–2 раза этой концентрации, что обусловлено, по-видимому, экзодиффузией золота, а также и геттерированием – экстракцией атомов золота поверхностью. Рис. 3.3 соответствует распределению золота в образцах $\text{Si}\langle\text{Sm}+\text{Au}\rangle$, а рис. 3.4 – распределению золота в образцах $\text{Si}\langle\text{Gd}+\text{Au}\rangle$.

Видно, что в присутствии самария, а также гадолиния концентрация золота в объеме кремния существенно уменьшается. Когда диффузия золота проводится совместно с самарием или гадолинием (на одну из больших поверхностей кремния, не содержащего примеси, напылялось сперва золото, а потом самарий или гадолиний), наблюдается ограниченное проникновение золота в глубь образца, то есть происходит "очищение" – геттерирование объема кремния от золота (рис. 1.5, 1.6, 3.5, 3.6).

Как видно из рис. 1.3–1.6, 3.3–3.6, гадолиний более эффективно геттерирует золото в кремнии, чем самарий. На основе изотопов ^{153}Sm и ^{159}Gd нами установлено, что самарий и гадолиний в кремнии имеют коэффициенты диффузии (для самария $\sim 10^{-12}$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, для гадолиния $\sim 3 \cdot 10^{-13}$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при $T = 1200^\circ\text{C}$) и поверхностные концентрации ($C_0 \sim 10^{19}$ см^{-3} для гадолиния и $C_0 \sim 3 \cdot 10^{18}$ см^{-3} для

самария в кремнии), которые совпадают с выводами работ [6, 7], при этом глубина проникновения самария и гадолиния в наших образцах составляет около 5 мкм, и самарий, а также гадолиний в кремнии проявляют мелкую акцепторную природу. Подвижность носителей заряда в диффузионных слоях $Si\langle Sm \rangle$ и $Si\langle Gd \rangle$ равна $\sim 140\text{--}250 \text{ см}^2/\text{Вс}$ и уменьшается с увеличением концентрации самария и гадолиния в кремнии. Методом изотермической релаксации емкости и тока каких-либо глубоких уровней, характерных для самария, а также гадолиния в кремнии, нами не обнаружено. При этом концентрация глубокого уровня, связанного с золотом, сильно коррелирует с наличием или отсутствием в приповерхностных областях кремния профиля самария или гадолиния, то есть наличие этих примесей в приповерхностной области эффективно уменьшает концентрацию глубокого акцепторного уровня $E_c - 0,54 \text{ эВ}$, обусловленного золотом [12].

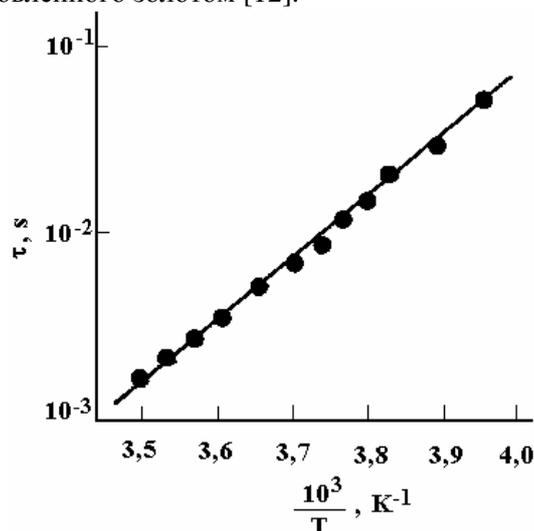


Рис. 2. $\tau(T)$ зависимость для типичного образца $Si\langle Au \rangle$. Точки – эксперимент. Сплошная кривая – зависимость для ГУ $E_c - 0,54 \text{ эВ}$, обусловленного золотом в кремнии [12]

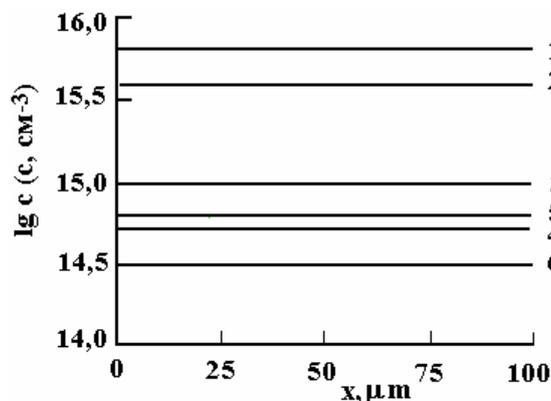


Рис. 3. Концентрационное распределение золота $c(x)$ в кремнии (после снятия слоя $\sim 150 \text{ мкм}$): 1 – в кремнии при $T=1200^\circ\text{C}$, $t=2 \text{ час}$; 2 – в контрольных образцах $Si\langle Au \rangle$ (без слоя Sm и Gd) после удаления слоя $\sim 150 \text{ мкм}$; повторный отжиг при $T=1200^\circ\text{C}$, $t=2 \text{ час}$; 3 – в образцах $Si\langle^{198}\text{Au} \rangle$ после повторного отжига при $T=1200^\circ\text{C}$, $t=2 \text{ час}$ со слоем самария (с предварительным удалением слоя $\sim 150 \text{ мкм}$, после диффузии золота); 4 – в образцах $Si\langle^{198}\text{Au} \rangle$ после повторного отжига при $T=1200^\circ\text{C}$, $t=2 \text{ час}$ со слоем гадолиния (с предварительным удалением слоя $\sim 150 \text{ мкм}$, после диффузии золота); 5 – в образцах $Si\langle^{198}\text{Au} + Sm \rangle$ (совместная диффузия) при $T=1200^\circ\text{C}$, $t=2 \text{ час}$; 6 – в образцах $Si\langle^{198}\text{Au} + Gd \rangle$ (совместная диффузия) при $T=1200^\circ\text{C}$, $t=2 \text{ час}$

В работе [15] показано, что критические концентрации для появления включений второй фазы в монокристалле кремния, легированного РЗЭ самарием и гадолинием при выращивании, равны соответственно для самария и гадолиния $\sim 3,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $\sim 2,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а также пределы их легирования соответственно $\sim 7,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $\sim 1,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Используя анализ данных [6, 7, 15], можно предположить, что примеси гадолиния, имея в кремнии при данной температуре в сравнении с самарием в

~ 3–4 раза большие значения растворимости и соответственно в ~ 3 раза большую вероятность образования в приповерхностных слоях включений второй фазы, эффективнее, чем самарий, геттерировать атомы золота.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано эффективное геттерирование золота в кремнии при совместной или последовательной диффузии самария или гадолиния в кремний, в приповерхностных слоях кремния, где имеется область высокой концентрации элемента IIIA группы – самария и гадолиния, а также в объеме кремния. Радиографическим методом также установлено локальное геттерирование – экстракция золота из объема с помощью локально напыленного на поверхность кремния слоем самария или гадолиния. Послойное радиографирование [16, 17] показало, что при отжиге золото удаляется из локальной области под слоем металла – самария, а также гадолиния. Методом частотной зависимости выпрямленного тока в исследуемых образцах установлено, что при диффузии самария в кремний, легированный золотом, значения времени жизни неосновных носителей заряда в объеме увеличиваются в ~ 5–10 раз (от исходных ~ 0,1–0,5 мкс, до 1–5 мкс после геттерирования).

Полученные результаты объясняются геттеризирующим эффектом (экстракцией), создаваемым слоем редкоземельных элементов самария и гадолиния на поверхности кремния и приповерхностным слоем, где могут образоваться включения второй фазы – различные силицидные образования [18, 19], где растворимость золота может иметь более высокие значения, чем в кремнии, а также упругими напряжениями, возникающими в приповерхностных слоях и силицидах, которые могут являться источниками движущей силы диффузии золота.

Автор выражает глубокую благодарность Г.С. Куликову, Р.Ш. Малковичу, а также В.А. Дидик за консультации и ценные замечания при проведении экспериментов по нейтронно-активационному анализу и автордиографических исследований, а также С.И. Власову за плодотворное обсуждение экспериментальных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 475 с.
2. Малкович Р.Ш., Покоева В.А. Диффузия и растворимость золота в сильнолегированном кремнии // В кн. Физика структуры и свойства твердых тел. Куйбышев, КГУ, 1984. С. 3–17.
3. Абдурахманов К.П., Далиев Х.С., Куликов Г.С., Лебедев А.А., Назиров Д.Э., Утамурадова Ш.Б. Исследование взаимодействия железа с другими элементами в кремнии // Физика и техника полупроводников. 1986. Т. 20. В. 1. С. 185–186.
4. Малкович Р.Ш., Назиров Д.Э. Геттерирование быстродиффундирующих примесей в кремнии редкоземельными элементами // Письма в Журнал технической физики. 1988. Т. 15. В. 4. С. 38–40.
5. Назиров Д.Э., Регель А.Р., Куликов Г.С. Кремний, легированный редкоземельными элементами // Препринт ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Л. № 1122. 1987. 56 с.
6. Зайнабидинов С., Назиров Д.Э., Базарбаев М.И. Диффузия, растворимость и электрические свойства самария и иттербия в кремнии // Электронная обработка материалов. 2006. № 4. С. 90–92.
7. Назиров Д.Э. Исследование диффузии, растворимости и электрических свойств гадолиния в кремнии // Электронная обработка материалов. 2006. № 6. С. 76–79.
8. Болтакс Б.И., Бахадырханов М.К., Городецкий С.М., Куликов Г.С. Компенсированный кремний. Л.: Наука, 1972. 124 с.
9. Baron R., Shifrin G.A., Marsh O.J., Mayer J.W. Electrical behavior of group III and V implanted dopants in silicon // Journal Applied of Physics. 1969. V. 40. № 9. P. 3702–3719.
10. Берман Л.С., Лебедев А.А. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л.: Наука, 1981. 176 с.
11. Берман Л.С., Власов С.И. Определение энергии активации глубоких центров в диодах из перекompенсированного полупроводника емкостным методом // Физика и техника полупроводников. 1978. Т. 12. В. 3. С. 559–561.
12. Берман Л.С., Власов С.И., Морозов В.Ф. Идентификация остаточных глубоких примесей в полупроводниках и полупроводниковых приборах методом емкостной спектроскопии // Известия АН СССР. Сер. Физика. 1978. Т. 42. В. 6. С. 1175–1178.

13. Болтакс Б.И., Куликов Г.С., Малкович Р.Ш. Влияние золота на электрические свойства кремния // Физика твердого тела. 1960. Т. 2. В. 1. С. 181–191.
14. Бадалов А.З., Шуман В.Б. Влияние комплексообразования на распад твердого раствора Au-Si // Физика твердого тела. 1970. Т. 12. В. 7. С. 2116–2122 .
15. Мильвидский М.Г., Карпов Ю.А., Туровский Б.М., Воронков В.В., Ковалева Т.А. Монокристаллический кремний, легированный некоторыми редкими и переходными элементами // Легированные полупроводниковые материалы. М.: Наука, 1985. С. 97–102.
16. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. М., ГИФМЛ, 1961. 462 с.
17. Шишияну Ф.С. Диффузия и деградация в полупроводниковых материалах приборов. Кишинев: Штиница, 1978. 231 с.
18. Колешко В.М., Белицкий В.Ф., Ходин А.А. Тонкие пленки силицидов редкоземельных металлов // Поверхность. Физика, химия, механика. 1986. Т. 10. В. 1. С. 93–96.
19. Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 176 с.

Поступила 22.12.06

Summary

For the first time by methods marked of atoms, autoradiography, isothermal of a relaxation of capacity and current, measurement of conductivity and effect of a Hall established effective a gettering of gold in silicon at joint or consecutive of a diffusion rare-earth of elements of samarium or of gadolinium in silicon, in pre-surfaces layers of silicon, where there is an area of high concentration of an element IIIA of group - samarium and of gadolinium, and also in volume of silicon.
