

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ, РАСТВОРИМОСТИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАДОЛИНИЯ В КРЕМНИИ

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

Как известно, кремний, легированный редкоземельными элементами (РЗЭ), привлекает пристальное внимание исследователей как перспективный материал для оптоэлектроники (в качестве источников света, например для Si<Er> на длине волны 1,54 мкм, соответствующей минимуму потерь и дисперсии волоконно-оптических линий связи), а также с точки зрения особенностей структур электронных оболочек этой группы элементов [1–3]. Эффективность же примесей редкоземельных элементов в кремнии, проявление оптических свойств структур зависят от спектра оптически и электрически активных центров, содержащих РЗЭ с общей концентрацией и механизмом диффузии.

Пока, однако, число исследований по диффузии гадолиния в кремнии ограничено, а их результаты в ряде случаев противоречивы. Ранее такая диффузия изучалась лишь косвенными методами [4–6]. Представляются сомнительными результаты работы [4] для гадолиния, поскольку величина энергии активации диффузии (8,62 эВ), полученная авторами, намного превышает значения энергии активации самодиффузии кремния (4,86 эВ [7, 8]). В работе [5] коэффициент диффузии гадолиния в кремнии оценен только по глубине диффузионного слоя *p-n* структуры и только для температуры 1200°С. Диффузантами служили кремнеземные пленки с содержанием окисла гадолиния от 0,1 до 30% [6] – электрическим методом определена сильная зависимость коэффициента диффузии от состава ее источника.

Таким образом, работа впервые посвящена комплексным (методом меченых атомов с использованием радиоактивного изотопа гадолиния и автордиографии, а также измерения проводимости и эффекта Холла, изотермической релаксации емкости и тока) исследованиям диффузии, растворимости и электрических свойств гадолиния в кремнии в различных средах отжига и для широкого интервала температур (1100–1250°С). Источник диффузии создавался напылением металлического гадолиния (чистота ~ 99,99) или нанесением слоя хлорида гадолиния из раствора на поверхность образцов кремния марки КЭФ-15 ($\rho = 15 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, площадь ~ 1,5–3 см², толщина ~ 350–400 мкм). Ампулы с образцами помещались в диффузионную печь СУОЛ, обеспечивающую точность поддержания температуры $\pm 1^\circ\text{C}$.

Диффузионный отжиг образцов проводился в интервале температур 1100–1250°С на воздухе либо в вакуумированных (~10⁻⁴ мм рт. ст.) ампулах, а также в рабочей камере ВУП-5 (~10⁻⁵ мм рт. ст.) или в кварцевой трубе, откачанной до рабочего давления ~10⁻⁶–10⁻⁷ мм рт.ст. Длительность процесса варьировалась от 10 мин до 72 час в зависимости от температуры. После отжига образцы многократно промывались в плавиковой кислоте, царской водке, а также в кипящей смеси H₂O₂:HCl. Такая промывка обычно позволяет практически полностью удалять оставшийся на поверхности образца источник диффузии. После этого края образца зачищались на глубину ~ 100 мкм, значительно превышающую глубину последней.

Профиль концентрации определялся методом стравливания тонких слоев (в растворе 1НF: 50HNO₃) и измерения проводимости и эффекта Холла. Толщина снятых слоев измерялась взвешиванием образца на весах ВЛР-20 и изменялась в пределах 0,02–0,5 мкм.

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

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

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

Выполнялись также исследования диффузии с помощью меченых атомов – радиоактивного изотопа гадолиния ^{159}Gd . Изотоп ^{159}Gd напылялся на поверхность образца кремния. После диффузии и последующих промывок, а также в процессе снятия слоев проводилось радиографирование [7, 10] образцов для контроля равномерности легирования.

Активность образцов измерялась на установке малого фона УМФ-1500М β -счетчиком СБТ-11. Гамма-активность снятых слоев определялась детектором БДБСЗ-ІеМ со сцинтилляционным кристаллом NaI(Tl) в сочетании с комплексом электронно-измерительной аппаратуры. Идентификация гамма-спектров ^{159}Gd проводилась также на анализаторе импульсов АИ-1024.

Толщину снятых слоев выясняли взвешиванием образца на весах ВЛР-20г. Обычно она составляла 0,02–0,5 мкм. Как и при исследовании примесей других РЗЭ в кремнии, электрические измерения, а также автордиографирование, проведенные в нескольких точках поверхности до и после отжига, а также в процессе снятия слоев, свидетельствовали о равномерном распределении примесей гадолиния по сечению образца и об отсутствии включений.

Предполагалась полная ионизация гадолиния в кремнии, то есть концентрация примеси гадолиния $c(x)$ и носителей заряда равна $p(x)$: $c(x) = p(x)$. Анализ кривых $\mu(x)$ и $p(x)$ проводился согласно закону Фика и при соблюдении поверхностной концентрации примеси (условие диффузии из постоянного источника не меняется со временем $c(x,t) = \text{const} = c_0$). Как известно, при таких условиях, а также с учетом того, что толщина образца кремния намного превосходит глубину диффузии, кривая $c(x)$ описывается функцией erfc . Для нахождения коэффициента диффузии D экспериментальная кривая концентрации носителей заряда $p(x)$ сопоставлялась с теоретической кривой erfc для диффузии из бесконечного источника. Концентрация носителей заряда $p(x)$ в кремнии, легированном гадолинием, определялась с учетом подвижности носителей заряда.

В случае же использования метода меченых атомов – радиоактивного изотопа ^{159}Gd коэффициент диффузии D гадолиния в кремний определялся аппроксимацией экспериментальной кривой остаточного количества примеси $Q(x)$ теоретической кривой для диффузии из постоянного источника, как и в работах [11; 12]:

$$Q(x) = 2C_0 \sqrt{Dt} \cdot \text{ierfc } x/2\sqrt{Dt}, \quad (2)$$

где C_0 – поверхностная концентрация, x – суммарная толщина снятых слоев, t – время диффузии.

Вычисленный из кривых $Q(x)$ и $p(x)$ коэффициент диффузии гадолиния в кремнии увеличивается от $6,8 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 1100°C до $7,7 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 1250°C (см. таблицу). Температурная зависимость коэффициента диффузии для примесей гадолиния в кремнии носит аррениусовский характер и при $T = 1100\text{--}1250^\circ\text{C}$ может вычисляться следующим соотношением:

$$D_{\text{Gd}} [\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}] = 3 \cdot 10^{-2} \exp(-2,9 \text{ эВ}/kT), \quad (3)$$

где 2,9 эВ – энергия активации диффузии гадолиния в кремнии.

Как показали результаты исследования, гадолиний в кремнии проявляет акцепторную природу. По показателям температурной зависимости коэффициента Холла, изотермической релаксации емкости и тока каких-либо глубоких уровней, связанных с гадолинием, в запрещенной зоне кремния не обнаружено. Отметим, что одновременно с легированными исследовались и контрольные образцы кремния n -типа (КЭФ-15). В контрольных образцах каких-либо изменений не наблюдалось. Это подтверждает диффузию именно гадолиния в кремний. Глубина проникновения гадолиния в кремний во всем исследованном интервале температур не превышает нескольких микрон.

Обнаружено, что гадолиний проявляет, как и другие исследованные редкоземельные элементы [13, 14], акцепторную природу (p -тип проводимости) на поверхности кремния n -типа после диффузионного отжига. Подвижность носителей заряда в диффузионных слоях Si<Gd> равна $\sim 140\text{--}230 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и уменьшается с увеличением концентрации гадолиния в кремнии. По температурной зависимости коэффициента Холла – концентрации носителей заряда, а также мето-

дом изотермической релаксации емкости и тока каких-либо глубоких уровней, характерных для гадолиния в кремнии, в запрещенной зоне не обнаружено.

Коэффициенты диффузии гадолиния в кремнии

Температура диффузии, °С	Коэффициент диффузии $D_{Gd}, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
1100	$6,8 \cdot 10^{-13}$
1150	$1,6 \cdot 10^{-12}$
1200	$3,6 \cdot 10^{-12}$
1250	$7,7 \cdot 10^{-12}$

Концентрационное распределение носителей заряда в кремнии, легированном гадолинием, диффузией может быть описано соотношением

$$C \approx 2 \cdot 10^{17} \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{Dt}), \text{см}^{-3}.$$

При этом поверхностная концентрация атомов гадолиния в кремнии, определенная с помощью метода меченых атомов, составляет $\sim 10^{18} - 10^{19} \text{см}^{-3}$. Как показывает анализ полученных данных, коэффициенты диффузии и энергии активации гадолиния в кремнии располагаются в диапазоне значений, характерных для диффузии типичных элементов III группы [7, 8], а также для других РЗЭ, являющихся примесями замещения и диффундирующих по узлам кристаллической решетки. Это позволяет утверждать, что гадолиний – элемент этой же группы – также является примесью замещения и диффундирует подобно другим РЗЭ [6, 11–19] по узлам кристаллической решетки кремния. Сопоставление наших данных с ранними результатами по диффузии РЗЭ в кремнии, полученными с помощью радиоактивной и других методик, показывает, что способ нанесения диффузанта и среда диффузии существенно не влияют на диффузионные параметры редкоземельного элемента гадолиния в кремнии.

Таким образом, коэффициент диффузии и энергия активации гадолиния в кремнии располагаются в диапазоне значений, характерных для элементов III группы, а также для других РЗЭ, являющихся примесями замещения и диффундирующих по узлам кристаллической решетки. Это позволяет утверждать, что гадолиний – элемент этой же группы, являющийся примесью замещения и диффундирующий по узлам кристаллической решетки кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Соболев Н.А.* Светоизлучающие структуры Si : Ер. Технология и физические свойства // Физика и техника полупроводников. 1995. Т. 29. В. 7. С. 1153–1177.
2. *Priolo F., Franzo, Coffa S., Polman A., Libertino S., Barklie R., Carey D.* The erbium-impurity interaction and its effects on the 1.54 μm luminescence of Er^{3+} in crystalline silicon // Journal Applied of Physics. 1995. V. 78. № 6. P. 3874–3882.
3. *Назыров Д.Э., Регель А.Р., Куликов Г.С.* Кремний, легированный редкоземельными элементами // Препринт ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Л., 1987. № 1122. 56 С.
4. *Агеев В.В., Аксенова Н.С., Коковина В.Н., Трошина Е.П.* Применение элементов третьей группы Периодической системы Д.И. Менделеева в кремниевой планарной технологии // Известия ЛЭТИ. 1977. В. 211. С. 80–85.
5. *Коршунов Ф.П., Кожеекина Т.В., Модорский Б.М., Юшкин Н.П.* Исследование характеристик кремниевых $p-n$ -переходов, полученных диффузией гадолиния // Известия АН РБ. Сер. физ.-мат. наук. 1977. № 6. С. 108–111.
6. *Борисенко А.Н., Волокобинский Ю.М., Коковина В.Н., Трошина Е.П., Чепик Л.Ф., Фролова Т.В.* Легирование кремния РЗЭ из кремнеземных пленок // Доклады РАН. 1982. Т. 262. № 6. С. 1409–1412.
7. *Болтакс Б.И.* Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука. 1972. 462 с.

8. Diffusion in Crystalline Solids. Ed. by G.E. Murch and A.S. Novic. Academic Press, Inc., N.Y. et all. 1984. P. 90.
9. Baron R., Shifrin G.A., Marsh O.J., Mayer J.W. // Journal Applied of Physics. 1969. V. 40. № 9. P. 3702.
10. Шишияну Ф.С. Диффузия и деградация в полупроводниковых материалах и приборах. Кишинев: Штиинца, 1978. 231 с.
11. Назыров Д.Э., Усачева В.П., Куликов Г.С., Малкович Р.Ш. Диффузия празеодима в кремнии // Письма в Журнал технической физики. 1988. Т. 14. В. 12. С. 1102–1104.
12. Усков В.А., Родионов А.И., Власенко Г.Т., Федотов А.Б. Диффузия редкоземельных элементов в кремнии // Там же. Легированные полупроводниковые материалы. М.: Наука, 1985. С. 80–83.
13. Зайнабидинов С., Назыров Д.Э., Акбаров А.Ж., Иминов А.А., Тоштемуров Т.М. Диффузия эрбия в кремнии // Письма в Журнал технической физики. 1998. Т. 24. В. 2. С. 68–70.
14. Назыров Д.Э., Базарбаев М.И., Иминов А.А. Диффузия иттрия в кремнии // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. В. 7. С. 788–789.
15. Назыров Д.Э., Куликов Г.С., Малкович Р.Ш. Диффузия эрбия и тулия в кремнии // Физика и техника полупроводников. Т. 25. В. 9. С. 1653–1654.
16. Азимов Г.К., Зайнабидинов С., Назыров Д.Э. Диффузия скандия в кремнии // Физика и техника полупроводников. 1989. Т. 23. В. 3. С. 556–557.
17. Назыров Д.Э. Диффузия европия в кремнии // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. В. 5. С. 570–571.
18. Назыров Д.Э. Диффузия иттербия в кремнии // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. В. 9. С. 1056–1057.
19. Назыров Д.Э. Диффузия тербия в кремнии // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. В. 6. С. 650–651.

Поступила 25.03.06

Summary

For the first time is complex (for the first time is methods of radioactive traces and autoradiography, measuring of conductivity and Hall effect, of an iso-thermal relaxation of capacity and current) the diffusion, solubility and electrical properties gadolinium in silicon is explored at various mediums of annealing and for a wide interval of temperatures (1100-1250⁰C). The diffusion parameters are established, the solubility and is detected an acceptor nature of explored impurities of gadolinium in silicon.
