

ДИФФУЗИЯ, РАСТВОРИМОСТЬ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА САМАРИЯ И ИТТЕРБИЯ В КРЕМНИИ

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

Повышение термической и радиационной стабильности кремния при легировании его редкоземельными элементами (РЗЭ), а также перспектива их использования в оптоэлектронике [1, 2] обусловили интерес к этому исследованию диффузии РЗЭ в кремнии.

Работа посвящена исследованию диффузии РЗЭ самария и иттербия в кремнии.

Источник диффузии создавался напылением металлического самария и иттербия (чистота ~ 99,99) или нанесением из раствора на поверхность образцов кремния *n*- или *p*-типа ($\rho = 15 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, толщина ~ 350–400 мкм, площадь ~ 1,5–3 см².) слоя хлорида самария и иттербия. Ампулы с образцами помещались в диффузионную печь СУОЛ, обеспечивающую точность поддержания температуры ($\pm 1^\circ\text{C}$).

Выполнялись также серии исследований с помощью меченых атомов самария – ¹⁵³Sm. Активация атомов самария проводилась в ЛИЯФ им. Б.П. Константинова РАН. Изотоп ¹⁵³Sm напылялся на поверхность образца кремния. После диффузии и последующих промывок, а также в процессе снятия слоев проводилось радиографирование [3, 4] образцов для контроля равномерности легирования. Их активность измерялась на установке малого фона УМФ-1500М γ -счетчиком СБТ-11 (на установке БДБСЗ-ГеМ со сцинтилляционным счетчиком NaI(Tl)). Идентификация спектров ¹⁵³Sm проводилась также на анализаторе импульсов АИ-1024.

Диффузионный отжиг образцов проводился при интервале температур 1100–1250⁰С 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 реакторе, представляющем собой запаянную с одного конца кварцевую трубу с внутренним диаметром 40 мм, откачанную до рабочего давления ~ 10⁻⁶–10⁻⁷ мм рт.ст. Длительность диффузионного отжига варьировалась от 10 минут до 72 часов в зависимости от температуры и условий процесса.

После диффузионного отжига образцы многократно промывали в плавиковой кислоте, царской водке, а также в кипящей смеси H₂O₂:HCl. Такая промывка обычно позволяет практически полностью удалить оставшийся на поверхности образца источник диффузии. После этого края образца зачищались на глубину ~ 100 мкм, значительно превышающую глубину диффузии (~ 10 мкм). Профиль определялся стравливанием тонких слоев (в растворе 1HF:50HNO₃) и измерением поверхностного сопротивления образца четырехзондовым методом, а также методом эффекта Холла с использованием зондов Ван-дер-Пау.

Концентрация носителей заряда $p(x)$ определялась по формуле [5]:

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

Здесь R_s – измеряемый (эффективный) коэффициент Холла, σ_s – поверхностная проводимость, e – заряд электрона.

Толщина снятых слоев определялась взвешиванием образца (весы ВЛР-20 г.). 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, свидетель-

ствовали о равномерном распределении примесей самария и иттербия по сечению образца и об отсутствии включений второй фазы. Авторадиограммы, полученные до и после отжига, а также при снятии слоев, свидетельствовали о равномерном распределении примесей самария по сечению образца и об отсутствии включений.

Предполагается полная ионизация самария и иттербия в кремнии, так как концентрация примеси самария и иттербия $c(x)$ и носителей заряда $p(x)$ равны: $c(x)=p(x)$. Анализ кривых $\mu(x)$ и $p(x)$ проводился при условии выполнения закона Фика и что со временем поверхностная концентрация примеси не изменится: условие диффузии из постоянного источника $c(x,t)=\text{const}=c_0$. Как известно, при таких условиях, а также с учетом того обстоятельства, 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.

Как показывают результаты, эти распределения представляют собой резко спадающую кривую, удовлетворительно аппроксимируемую erfc -функцией, соответствующей решению уравнения Фика для диффузии из постоянного источника в полуограниченное тело. Концентрация носителей заряда $p(x)$ в кремнии, легированного самарием и иттербием, определялась с учетом подвижности носителей заряда.

При определении диффузионных параметров вместе с легированными образцами исследовались и контрольные образцы n - и p -типов (КЭФ-15, КДБ-15). В контрольных образцах изменений типа и значений проводимости не наблюдается. Это подтверждает тот факт, что при отжиге происходит диффузия именно самария или иттербия в кремнии.

В таблице представлены коэффициенты диффузии самария и иттербия в кремнии. Как видно, вычисленный из кривых $p(x)$ для самария и иттербия, а также из $c(x)$ для самария коэффициент диффузии самария в кремнии увеличивается от $2 \cdot 10^{-13}$ при 1100°C до $2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 1250°C , и коэффициент диффузии иттербия в кремнии увеличивается от $3 \cdot 10^{-13}$ при 1100°C до $4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 1250°C .

Коэффициенты диффузии самария и иттербия в кремнии

Температура диффузии, $^\circ\text{C}$	Коэффициент диффузии самария в кремнии $D_{\text{Sm}}, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Коэффициент диффузии иттербия в кремнии $D_{\text{Yb}}, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
1100	$2 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-13}$
1150	$4,9 \cdot 10^{-13}$	$7,2 \cdot 10^{-13}$
1200	$9,6 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$
1250	$2 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-12}$

Температурная зависимость коэффициента диффузии для соответствующих примесей самария и иттербия в кремнии носит аррениусовский характер и может быть при $T = 1100\text{--}1250^\circ\text{C}$ описана следующими соотношениями:

$$D_{\text{Sm}} [\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}] = 4 \cdot 10^{-3} \exp(-2,8 \text{ эВ} / kT),$$

$$D_{\text{Yb}} [\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}] = 3 \cdot 10^{-2} \exp(-3,0 \text{ эВ} / kT),$$

где 2,8 и 3,0 эВ – энергии активации диффузии самария и иттербия в кремнии соответственно.

Глубина проникновения самария и иттербия в кремнии при исследованном интервале температур не превышает нескольких микрометров.

Обнаружено, что самарий и иттербий проявляют, как и другие исследованные редкоземельные элементы, акцепторную природу (p -тип проводимости) на поверхности кремния n -типа после диффузионного отжига. Подвижность носителей заряда в диффузионных слоях $\text{Si}<\text{Sm}>$ и $\text{Si}<\text{Yb}>$ равна $\sim 130\text{--}240 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и уменьшается с увеличением концентрации самария и иттербия в кремнии. По температурной зависимости коэффициента Холла – концентрации носителей заряда, а также методом изотермической релаксации емкости и тока каких-либо глубоких уровней, характерных для самария в запрещенной зоне кремния, а также иттербия в кремнии, не обнаружено.

Концентрационное распределение носителей заряда в кремнии, легированном самарием и иттербием диффузией, можно описать соотношением $C \approx 3 \cdot 10^{17} \text{ erfc}(x/2\sqrt{Dt})$, см^{-3} .

При этом поверхностная концентрация атомов самария в кремнии, определенная с помощью метода меченых атомов, составляет $\sim 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Как показывает анализ полученных данных, коэффициенты диффузии и энергии активации самария и иттербия в кремнии располагаются в диапазоне значений, характерных для диффузии типичных элементов III группы [3, 6], а также для других РЗЭ, являющихся примесями замещения и диффундирующих по узлам кристаллической решетки. Это позволяет утверждать, что самарий и иттербий, элементы этой же группы, также являются примесями замещения и диффундируют подобно другим РЗЭ [7–15] по узлам кристаллической решетки кремния. Сопоставление последних данных с ранними показателями 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 редкоземельных элементов в кремнии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назыров Д.Э., Регель А.Р., Куликов Г.С. Кремний, легированный редкоземельными элементами. Препринт ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Л., 1987. № 1122. С. 1–56.
2. Соболев Н.А. Светоизлучающие структуры Si : Eg. Технология и физические свойства // Физика и техника полупроводников. 1995. Т. 29. В. 7. С. 1153–1177.
3. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972. 462 с.
4. Шишияну Ф.С. Диффузия и деградация в полупроводниковых материалах и приборах. Кишинев: Штиница, 1978. 231 с.
5. Baron R., Shifrin G.A., Marsh O.J., Mayer J.W. // Journal Applied of Physics. 1969. V.40. № 9. P. 3702.
6. Diffusion in Crystalline Solids. Ed. by G.E. Murch and A.S. Novic. Academic Press, Inc., New York et all. 1984. P. 90.
7. Назыров Д.Э., Усачева В.П., Куликов Г.С., Малкович Р.Ш. Диффузия празеодима в кремнии // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 12. С. 1102–1104.
8. 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.
9. Азимов Г.К., Зайнабидинов С., Назыров Д.Э. Диффузия скандия в кремнии // Физика и техника полупроводников. 1989. Т.23. В. 3. С. 556–557.
10. Зайнабидинов С., Назыров Д.Э., Акбаров А.Ж., Иминов А.А., Тоштемуров Т.М. Диффузия эрбия в кремнии // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 2. С. 68–70.
11. Назыров Д.Э. Диффузия европия в кремнии // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. В. 5. С. 570–571.
12. Назыров Д.Э. Диффузия иттербия в кремнии // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. В. 9. С. 1056–1057.
13. 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.
14. Усков В.А., Родионов А.И., Власенко Г.Т., Федотов А.Б. Диффузия редкоземельных элементов в кремнии // Легированные полупроводниковые материалы. М.: Наука, 1985. С. 80–83.
15. Назыров Д.Э. Диффузия тербия в кремнии //ФТП. 2006. Т.40. В.6. С. 650–651.

Поступила 03.03.06

Summary

Investigation of diffusive properties of Sm and Yb in Si under different mediums and wide temperature intervals (1100–1250⁰C) was performed. Diffusive parameters of Sm and Yb in silicon, it's acceptor nature was determined.