

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПРИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ДИФФУЗИОННО-ЛЕГИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

*Ташкентский государственный технический университет,
ул. Университетская, 2, 700095, г. Ташкент, Республика Узбекистан*

Введение

При диффузионном легировании кремния марганцем, кобальтом, хромом и другими примесями наряду с высокоомной объемной частью кристалла в приповерхностном слое образуется низкоомная область [1–3]. Природа такого аномально низкоомного слоя и его гальваномагнитные свойства слабо изучены. Эта статья посвящена исследованию гальваномагнитных свойств низкоомного поверхностного слоя, которые играют существенную роль при применении их в качестве материала для БИС, СБИС, фотоэлектрических, термоэлектрических и других полупроводниковых приборов.

1. Эксперимент

Для легирования кремния марганцем, хромом и кобальтом использовали слитки монокристалла кремния p -типа марки КДБ-10 и n -типа марки КЭФ-20, выращенного методом Чохральского. Их исходные параметры таковы: для кремния n -типа удельное сопротивление $\rho = 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, подвижность электронов $\mu_n = 1500 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$, концентрация электронов $n = 2,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, для кремния p -типа удельное сопротивление $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, подвижность дырок $\mu_p = 600 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$, концентрация дырок $p = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, концентрация кислорода $\leq 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Из слитков монокристалла кремния алмазным диском вырезали образцы в виде параллелепипеда размером $1-2 \times 2-5 \times 10-30 \text{ мм}^3$. После шлифовки и обезжиривания образцы кремния помещали в химически чистые кварцевые ампулы. Туда же насыпали порошок металла чистоты 99,99% в количестве 3–5 мг. Вакуумированные ампулы отправляли в диффузионную печь и производили отжиг при температуре 1050–1200⁰С в течение 30–120 мин. Колебания температуры в рабочей зоне печи не превышали ± 5 ⁰С. После отжига образцы закаливали охлаждением со скоростью 100–150 К/с, сбрасывания ампулы в воду. Для того чтобы оценить влияние термообработки на электрические свойства, при тех же условиях (температуре и времени) отжигались контрольные образцы без диффузанта. Перед исследованием распределения проводимости по толщине образцов проводились замеры поверхностного сопротивления на всех поверхностях кристаллов четырехзондовым методом.

В связи с тем что образцы имели поверхностный слой с высокой проводимостью, для исключения его шунтирующего влияния их сошлифовали с трех сторон (создавая П-образный высокоомный слой) на глубину порядка 50–200 мкм. К двум противоположным несошлифованным торцам подключались электрические контакты, а на лежащей между ними несошлифованной поверхности проводились измерения при последовательном удалении тонких слоев. Концентрация носителей и подвижность измерялись на холловской установке.

2. Результаты измерений и их обсуждение

Измерения показали, что поверхностные сопротивления всех сторон легированных кристаллов были низкоомными по сравнению с поверхностными сопротивлениями исходных кристаллов (то есть подвергавшихся, а также не подвергавшихся термообработке кристаллов без примеси). Профиль проводимости имеет два участка – приповерхностный с повышенной проводимостью и объемный с проводимостью, близкой к собственной. Параллельные измерения проводимости и эффекта Холла при температурах 77–300 К показали, что приповерхностный слой имеет проводимость p -типа с

концентрацией носителей $\approx 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и холловской подвижностью $300 - 700 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$, а объемный – проводимостью i -типа концентрацией носителей $\approx 10^{10} - 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью $2 - 6 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$. Такое распределение проводимости (p -типа с концентрацией $10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$) получалось в приповерхностном слое и при легировании марганцем исходного кремния n -типа. Однако при этом объемная концентрация носителей в глубине образца почти не изменялась (относительно исходного кремния).

Расчет среднего удельного сопротивления каждого снятого слоя показал, что приповерхностный слой толщиной не более 1–5 мкм имеет удельную проводимость $68 - 980 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для $\text{Si} \langle \text{Mn} \rangle$, $1,6 - 9,9 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ – для $\text{Si} \langle \text{Co} \rangle$ и $\text{Si} \langle \text{Cr} \rangle$.

Изучение диффузии и растворимости, а также влияния примесных атомов на свойства объемной части легированного кремния (после удаления с приповерхностной области толщиной 50–80 мкм) показало, что между величинами диффузионных параметров, растворимости в узлах и междоузлиях кристаллической решетки, а также между положением энергетических уровней примесных атомов и в периодической системе имеется определенное соответствие. Соблюдение этих правил можно наблюдать в поведении примесных атомов 3d элементов в кремнии: $\text{Sc} - \text{Ti} - \text{V} - \text{Cr} - \text{Mn} - \text{Fe} - \text{Co} - \text{Ni} - \text{Cu} - \text{Zn}$. Коэффициенты диффузии D этих элементов при максимально возможных температурах отжига не ниже $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ [4]. Зависимость D от T для всех примесей описывается выражением

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/kT).$$

Растворимость N примесей в кремнии не превышает 10^{18} см^{-3} . Коэффициент диффузии для рассматриваемых примесей значительно больше, чем с мелкими уровнями.

Из элементов шестой группы в кремнии исследованы гальваномагнитные свойства хрома. Они (холловские, фотоёмкостные, фотоэлектрические) показали, что хром в кремнии образует следующие уровни: $E_c - (0,22 \pm 0,02) \text{ эВ}$; $E_c - (0,55 \pm 0,03) \text{ эВ}$; $E_v + (0,39 \pm 0,02) \text{ эВ}$; $E_v + (0,31 \pm 0,02) \text{ эВ}$ [1, 4].

Исследования электрических свойств образцов кремния, легированного кобальтом, показали, что кобальт является акцептором [1, 4]. Энергия ионизации уровней кобальта, полученная измерением температурной зависимости постоянной Холла и электропроводности, следующая: $E_c - (0,22 \pm 0,02) \text{ эВ}$; $E_c - (0,37 \pm 0,02) \text{ эВ}$; $E_c - (0,53 \pm 0,03) \text{ эВ}$; $E_v + (0,30 \pm 0,02) \text{ эВ}$; $E_v + (0,10 \pm 0,02) \text{ эВ}$ [1, 2, 4]. Из элементов седьмой группы в кремнии исследовано поведение марганца. В $n\text{-Si} \langle \text{Mn} \rangle$ концентрация электроактивных атомов марганца не зависит от концентрации мелких доноров, и ее максимальное значение составляет $\approx 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, то есть почти на два порядка меньше растворимости Mn ($2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) при температуре диффузии 1100°C . Зависимости удельной проводимости и коэффициента Холла от температуры для этих образцов показали, что во всех случаях наблюдается донорный уровень с энергией ионизации $E_c - 0,24 \text{ эВ}$, что подтверждает данные [1, 2, 4].

Для определения поведения марганца в $p - \text{Si}$ проводилась диффузия Mn в $p - \text{Si}$ с различным содержанием бора ($10^{14} \div 10^{16} \text{ см}^{-3}$) при одинаковых режимах легирования ($T = 1100^\circ\text{C}$, время 40 мин, скорость закалки 100 град/с). Как показали результаты электрических и гальваномагнитных измерений, концентрация электроактивных атомов Mn увеличивается с ростом концентрации бора, при этом максимальная концентрация достигает 10^{16} см^{-3} .

Для выявления зависимости электрофизических свойств от степени компенсации были изготовлены перекомпенсированные $n\text{-Si} \langle \text{Mn} \rangle$ и компенсированные $p\text{-Si} \langle \text{Mn} \rangle$ с различной степенью компенсации ($\kappa = 0,3 - 0,99$). Исследования показали, что в слабокомпенсированном $n\text{-Si} \langle \text{Mn} \rangle$ наблюдается уровень $E_c = 0,24 \text{ эВ}$, а с ростом κ энергия ионизации уровня E_c увеличивается и достигает значения $0,33 \text{ эВ}$. В сильнокомпенсированных образцах $n\text{-Si} \langle \text{Mn} \rangle$ наблюдается еще один донорный уровень, энергия ионизации которого также зависит от κ и лежит в интервале $E_c = (0,42 - 0,53) \text{ эВ}$.

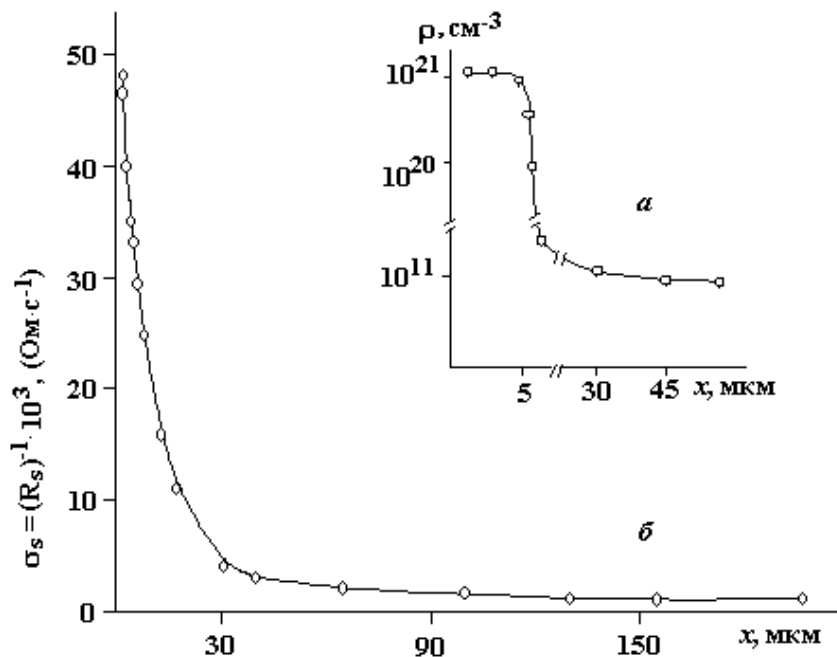
Исследования температурной зависимости подвижности $i\text{-Si} \langle \text{Mn} \rangle$ ($\kappa \approx 0,99$) показали, что подвижность при комнатной температуре в несколько раз меньше по сравнению со слабокомпенсированными образцами, а ее значение при 80 К аномально мало и составляет $20 - 40 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$. Такое малое значение подвижности не свойственно ни для электронов, ни для дырок. С ростом температуры подвижность увеличивается, достигает максимума, и в области $190 - 200 \text{ К}$ наблюдается ее резкое

уменьшение. Затем подвижность снова растет и при 240–250 К принимает максимальное значение, а при дальнейшем увеличении температуры медленно уменьшается.

Для объяснения экспериментальных результатов предполагается, что в Si<Mn> образуются кластерные скопления положительно заряженных ионов Mn, тогда Si<Mn> можно рассматривать как неоднородный материал, содержащий крупные изолирующие включения, погруженные в сравнительно однородную массу [5, 6]. Особенности электрофизических свойств Si<Mn> (образование спектра энергии ионизации Mn, увеличение концентрации Mn^+ с ростом концентрации бора и так далее) дают основание считать, что ядрами таких кластеров являются отрицательно заряженные атомы бора или вакансии, связывающие вокруг себя от 2 до 4 ионизованных междоузельных атомов марганца. При $\kappa \geq 0,9$ происходит перекрытие области объемных зарядов кластеров (концентрация кластеров $\geq 10^{12} \text{ см}^{-3}$), и они будут действовать не как центры рассеяния, а как макроскопические, обтекаемые током включения.

Кроме этого, в высокоомных легированных образцах надо учесть существование как микрообласти (микровключения) n -типа разной концентрации электронов, так и микровключения с проводимостью p -типа. Это тем вероятнее, чем степень компенсации ближе к единице. Наличие неоднородностей такого типа меньше влияет на постоянную Холла, но сильно уменьшает удельную экстропроводность. Для таких кристаллов, по-видимому, нельзя говорить о низких значениях подвижности носителей тока, а скорее нужно говорить о низких эффективных подвижностях носителей тока, в то время как внутри микрообластей подвижность электронов (дырок), возможно, высокая. В результате этого измерения электропроводности и постоянной Холла определяют не истинную подвижность, а некоторую ее эффективную величину.

Экспериментальные данные по изучению проводимости приповерхностной области образцов кремния, диффузионно-легированных примесью марганца, свидетельствуют о том, что, независимо от типа проводимости исходного кремния, проводимость легированного приповерхностного слоя определенной толщины получается дырочной с концентрацией носителей вблизи поверхности $p \approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (см. рисунок), распределение величины поверхностной проводимости по толщине приповерхностного слоя повторяет характер профиля концентрационного распределения марганца в этой области, полученного из радиоактивных измерений [7]. В то же время известно [8–10], что примесь марганца в кремнии обладает донорным характером с уровнями $E_c = (0,3-0,02) \text{ эВ}$, $E_c = (0,41-0,02) \text{ эВ}$, $E_c = (0,53-0,03) \text{ эВ}$, и, с другой стороны, распределение концентрации носителей, полученное из холловских измерений, носит ступенчатый характер с резким спадом значений от 10^{21} см^{-3} до $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (для исходного n -кремния) и до $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-3}$ (для исходного p -кремния), причем этот резкий спад происходит на глубине, соответствующей окончанию приповерхностного слоя.



Распределение концентрации носителей тока (а) и поверхностной проводимости (б) p – Si<Mn> ($T = 300 \text{ K}$)

Противоречия между донорными свойствами Mn, Co, Cr и дырочным характером проводимости приповерхностного слоя (независимо от типа проводимости исходного кремния), а также между величиной растворимости Mn, Cr, Co в кремнии при температуре диффузионного насыщения и концентрацией этих элементов вблизи поверхности, превышающей растворимость на 2–4 порядка, объясняются образованием силицидов металлов в поверхностной области легированного кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болтакс Б.И., Бахадырханов М.К., Городецкий С.М., Куликов Г.С. Компенсированный кремний. Л.: Наука, 1972. 122 с.
2. Нистирюк И.В., Серегин П.П., Болтакс Б.И. Диффузионное распределение и состояние атомов кобальта в кремнии // ФТТ. 1976. Т.18. Вып. 2. С. 592–595.
3. Камиллов Т.С., Абдурахманов К.П., Исаев М.Ш. Сэндвич-фоторезистор на основе Si<Mn> // Физика и техника полупроводников. М., 1985. Т. 19. Вып. 8. С. 1511–1512.
4. Зайнабидинов С. Физические основы образования глубоких уровней в кремнии. Ташкент: Фан, 1984. 160 с.
5. Бахадырханов М.К. Особенности комплексов, образованных серой и марганцем в кремнии // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1989. Т. 25. N 7. С. 1202–1203.
6. Бахадырханов М.К. Химически связанные комплексы с участием быстродиффундирующих примесей в кремнии // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1990. Т. 26. В 10. С. 2005–2008.
7. Болтакс Б.И., Бахадырханов М.К., Куликов Г.С. Диффузия, электроперенос и растворимость примеси марганца в кремнии // ФТТ. 1972. Т. 14. Вып. 6. С. 1671–1675.
8. Carlson O.R. Properties of Silicon doped with Manganese // Phys. Rev. 1956. V. 104. No. 4. P. 937–941.
9. Woodbury H.H. and Ludwig G.W. Spin Resonance of Transition metals in Si // Phys. Rev. 1960. V.117. No.1. P. 102–106.
10. Wittmer M.Schmid P.E., Goues F.K., Ho P.S. Schotky barrier heights of epitaxial Ni – Silicides on Si(111) // J. Vac. Sciences and Techn. 1986. A4(3). P. 855–859.

Поступила 24.06.06

Summary

Compensated silicon Si<B,Mn>, Si<B,Co>, Si<B,Cr> with different compensation degree was received using diffusion doping with Mn, Co and Cr. Surface and volume conductivity was investigated so as concentration and charge current mobility, their distribution profile. It was stated that irrespective of the original silicon conductivity type the conductivity of presurface layer with definite thickness was hole-type with carriers concentration $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Contradiction between hole properties Mn, Co, Cr and the hole character of presurface layer conductivity, so as between value of solubility Mn, Co, Cr in silicon and concentration of these elements near surface is explained by silicides metals formation in the presurface area of doped silicon.
