

ВЛИЯНИЕ МАРГАНЦА И НИКЕЛЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ

© К.П.Абдурахманов, Р.Ф.Витман, Н.Б.Гусева, Г.С.Куликов,
Б.Т.Мелех, Ю.А.Чичикалюк, Ш.А.Юсупова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Получена 11 апреля 1995 г. Принята к печати 18 апреля 1995 г.)

С помощью рентгеновской топографии и инфракрасной микроскопии исследовано образование кислородно-кремниевых комплексов, включающих атомы Mn и Ni, в диффузионно легированном этими примесями кремнии с различным содержанием кислорода. Установлены факторы, определяющие скорость их образования: а) концентрация кислорода; б) последующая низкотемпературная обработка; в) последующая высокотемпературная обработка; г) скорость охлаждения после диффузии примесей. Изучено влияние взаимодействия примесей Mn и Ni на образование структурных дефектов при их последовательной и одновременной диффузии в кремний.

Введение

Марганец и никель являются широко исследуемыми примесями в кремнии в связи с их значительным влиянием на электрофизические свойства кремния [1,2]. Известно, что при сравнении общей концентрации примеси Mn или Ni (N^{tot}), введенных в кремний диффузионным путем, с ее электрически активной составляющей (N^{ea}) выявляется разница на 2÷4 порядка ($N_{\text{Mn}}^{\text{tot}} = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{Mn}}^{\text{ea}} = 10^{14} \text{ см}^{-3}$ для марганца и $N_{\text{Ni}}^{\text{tot}} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{Ni}}^{\text{ea}} = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ для никеля [3,5]). Существенно, что при введении этих примесей наблюдается изменение концентраций оптически активных кислорода и углерода, всегда имеющих в кремнии. В частности, концентрация оптически активного кислорода ($N_{\text{O}}^{\text{opt}}$) уменьшается на 10÷50% при введении Mn [5] и на 7÷18% при введении Ni [4]. В работе [4] высказано предположение, что часть атомов этих примесей уходит в процессе охлаждения после диффузии в электрически активное состояние (стоками для них могут быть атомы других примесей, дислокации и т.п.).

Настоящая работа посвящена изучению образования кислородно-кремниевых комплексов, включающих атомы Mn и Ni, в кремнии с различным содержанием кислорода, находящегося в разных фазовых состояниях (свободный кислород в твердом растворе и связанный в виде второй фазы) при различных термообработках. Изучение комплексо-

образования проводилось методами методами рентгеновской топографии и инфракрасной (ИК) микроскопии, определение концентрационного профиля Mn и Ni после их диффузии и исследование влияния диффузии одной примеси на диффузионный профиль другой — с использованием радиоактивных изотопов, оценка содержания кислорода и углерода — методом ИК спектроскопии.

Ранее в работе [6] отмечалось, что в кремнии с введенным Mn (диффузия при 1200°C в течение 2 ч с резким охлаждением — закалкой) наличие отдельных деформирующих центров (преципитатов) не выявляется методом рентгеновской топографии (метод Ланга). Было высказано предположение, что это связано с образованием большого количества (около 10^{10} см^{-3}) мелких преципитатов размером $\sim 500 \text{ \AA}$, не разрешаемых данным методом, который позволяет оценивать величину области напряжений размером только более 1 мкм, однако чувствует общую напряженность решетки по интенсивности дифракции рентгеновских лучей. Это предположение было подтверждено электронно-микроскопическими исследованиями [6].

Объекты исследования и эксперимент

Использовались образцы *n*-Si, выращенные по методу Чохральского и методом бестигельной зонной плавки (БЗП) с удельным сопротивлением $\rho = 5 \div 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Размеры образцов — $13 \times 6 \times 1 \text{ мм}^3$. Содержание кислорода в исходном кремнии составляет $10^{16} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а углерода $\lesssim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Кроме того использовались образцы с диффузионным слоем кислорода (десятки мкм) в «бескислородном» кремнии ($N_{\text{O}}^{\text{opt}} < 10^{16} \text{ см}^{-3}$), подвергнутом высокотемпературной обработке (ВТО) при 1250°C в течение 24 ч, а также образцы кремния с исходным содержанием кислорода $N_{\text{O}}^{\text{opt}} = 7 \cdot 10^{17} \div 1.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, в которых после ВТО при 1100°C в течение 10 ч были получены включения второй фазы SiO_2 с концентрацией $> 10^7 \text{ см}^{-3}$.

Легирование образцов примесями осуществлялось диффузионным способом. Радиоактивные изотопы ^{54}Mn или ^{63}Ni наносились на одну из больших плоскостей образцов из водно-спиртовых растворов хлористых солей. Диффузионный отжиг проводился при $1000 \div 1200^\circ\text{C}$ в течение 2÷6 ч, причем для образцов с Ni — на воздухе, а с Mn — в откачанных ампулах. Быстрое охлаждение после отжига осуществлялось сбрасыванием образцов в масло (либо сбрасыванием ампул с образцами в воду), а медленное — за счет остывания образцов вместе с печью. После зачистки боковых торцов образцы промывались в HF и царской водке. Далее, для определения концентрационного профиля примеси с поверхности образца, на которую был нанесен радиоактивный изотоп, последовательно удалялись тонкие (от 5 до 50 мкм) слои и проводилось их радиометрирование (на стандартных радиометрах в случае Mn [7]) или радиометрирование поверхности образца (на специальном β -радиометре для Ni [8]). Затем в отдельных случаях на образцы, диффузионно легированные никелем (или марганцем), напылялся слой нерадиоактивного марганца (или, соответственно, никеля) для последующей его диффузии при $1000 \div 1200^\circ\text{C}$ в течение 2÷4 ч. Одновременно проводился отжиг контрольных образцов (без слоя другой

примеси). После диффузионного введения второй примеси вновь анализировалось концентрационное распределение первой в исследуемых и контрольных образцах. Отдельные образцы после диффузионного введения примесей подвергались ВТО (1100°C , 10 ч), либо низкотемпературной обработке (НТО) при $150\text{--}170^{\circ}\text{C}$, $10\div 120$ мин.

Результаты эксперимента и их обсуждение

По данным рентгеновской топографии образцов были установлены факторы, определяющие скорость образования, а также размер и концентрацию преципитатов, а именно:

- а) концентрация кислорода (от 10^{16} до $1.8 \cdot 10^{18}$ см^{-3});
- б) последующая НТО;
- в) последующая ВТО;
- г) скорость охлаждения образцов после диффузионного введения примеси: быстрое (закалка) и медленное (200 град/ч) охлаждение.

Установлено, что наличие высокой концентрации кислорода (близкой к предельной по растворимости) или медленного охлаждения, или любой последующей термообработки (ВТО, НТО) достаточно для образования крупных преципитатов, которые могут быть выявлены методом Ланга.

Фактором, наиболее сильно влияющим на образование таких преципитатов, является медленное охлаждение, в результате которого удастся наблюдать крупные центры с размером области поля напряжений около 10 мкм, сильно деформирующие решетку кремния. В этом случае дефекты выявляются в кремнии с любым (в изучаемом диапазоне) содержанием кислорода. Однако существенно, что чем меньше его содержание, тем крупнее формируются преципитаты в процессе распада твердого раствора примеси. И наоборот, при большой концентрации оптически активного кислорода формируются более мелкие дефекты (< 1 мкм), но с большей плотностью (10^9 см^{-3}). Отмеченное выше позволяет предположить, что возможными центрами преципитации примесей Mn и Ni в кремнии являются атомы кислорода.

Чем меньше концентрация кислорода в образце кремния, тем существеннее фактор медленного охлаждения для образования преципитатов. Это объясняется тем, что формирование сложных комплексов (преципитатов), в состав которых входят и атомы примесей Mn и Ni (а также, вероятно, и углерод), требует некоторого времени для диффузии атомов к центрам преципитации в процессе распада твердых растворов примесей при охлаждении образцов. Следует отметить, что величина коэффициента диффузии (D) кислорода в кремнии на несколько порядков меньше значений коэффициентов диффузии Ni и Mn при тех же температурах (так при 1200°C для кислорода $D_{\text{O}} = 2 \cdot 10^{-10}$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [9], для никеля $D_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [10], для марганца $D_{\text{Mn}} = 5 \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [11]).

В случае быстрого охлаждения после диффузии можно также наблюдать преципитаты, однако только в специально приготовленных образцах: со слоем, обогащенным кислородом (толщиной $10\div 100$ мкм, с концентрацией $10^{18}\div 5 \cdot 10^{16}$ см^{-3}) или с частицами второй фазы (SiO_2), что свидетельствует о важной роли кислорода в этих процессах.

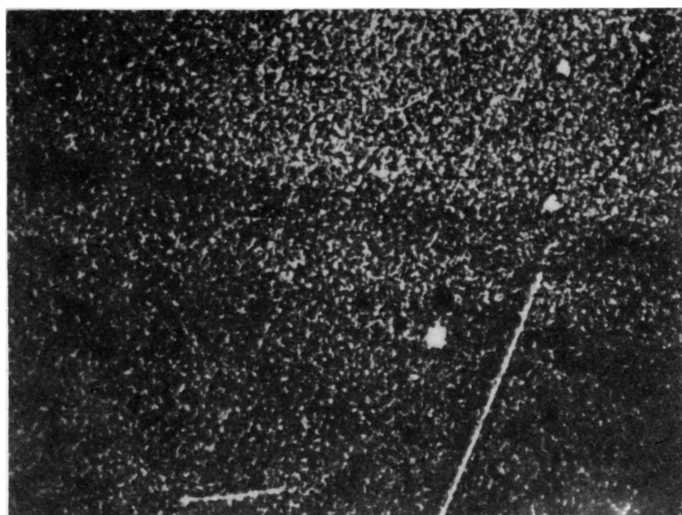


Рис. 1. Рентгеновская топограмма кремния (БЗП) после диффузии Mn с медленным охлаждением: MoK_{α} -излучение, отражение (220). Концентрация дефектов — 10^8 см^{-3} , размеры — единицы мкм.

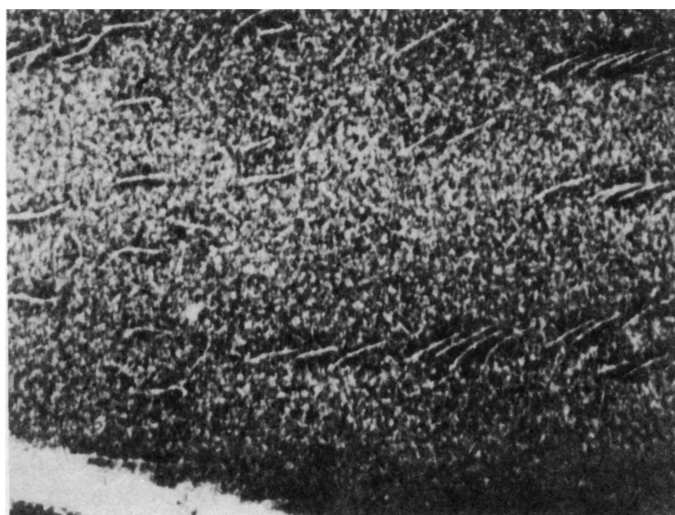


Рис. 2. Рентгеновская топограмма кремния (метод Чохральского) после диффузии Ni с медленным охлаждением: метод Ланга, MoK_{α} -излучение, отражение (220).

Рентгенографическое изображение распада твердого раствора примесей для кристаллов Si(Mn) и Si(Ni) приведено на рис. 1 и 2. Различие между ними заключается в плотности и размерах дефектов. Для Si(Ni) характерны большая их концентрация (10^9 см^{-3}) и меньший размер по сравнению с Si(Mn) при одинаковых условиях диффузии. Кристалл Si(Ni) имеет единичные дислокации, и его топограмма наглядно иллюстрирует процесс диффузии никеля не только к центрам преципитации

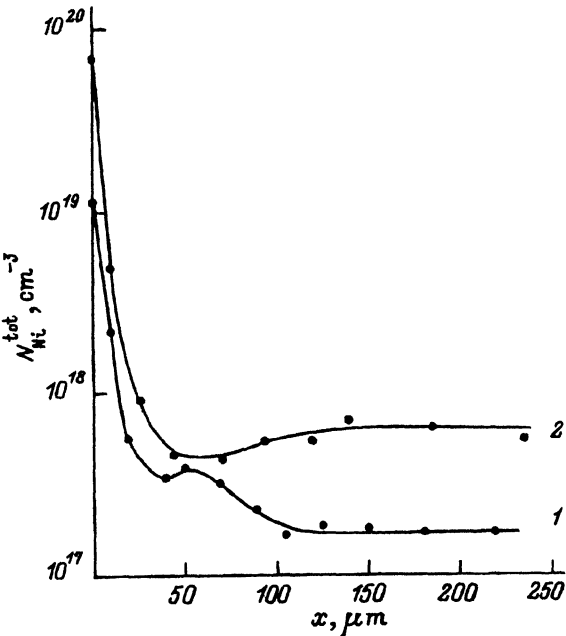


Рис. 3. Концентрационные распределения ^{63}Ni в кремнии в результате диффузии при 1200°C в течение 2 ч. x — расстояние от поверхности. 1 — контрольный образец Si(Ni); 2 — образец, предварительно легированный марганцем, Si(Mn, Ni).

(например, к атомам кислорода), но и на эти стоки (область вдоль дислокаций почти свободна от дефектов).

При легировании никелем даже при быстром охлаждении можно по размытым пятнам интенсивности дифракции на рентгеновских топограммах судить о наличии большого количества мелких преципитатов. Это приводит к значительному уменьшению оптической прозрачности кристаллов кремния после диффузионного введения никеля с быстрым охлаждением (что не обнаружено в образцах с марганцем), т. е. комплексы с Ni являются сильными рассеивающими центрами, что в первую очередь связано с их количеством. Действительно, поскольку общая концентрация никеля в экспериментах составляет 10^{17}см^{-3} , а ее электрически активная часть — 10^{13}см^{-3} , на структурные дефекты приходится 10^4см^{-3} атомов Ni, а в случае марганца лишь 10^2см^{-3} атомов Mn. Отметим следующее: несмотря на то что общая концентрация (растворимость) и никеля, и марганца не зависит от содержания кислорода [12], поведение электрически активной доли атомов в этих двух случаях противоположно. Об этом свидетельствует уменьшение N_{Ni}^{ea} и увеличение N_{Mn}^{ea} при возрастании концентрации кислорода [4,5]. Из этого же следует, что по сравнению с марганцем в Si(Mn) большая часть атомов Ni в Si(Ni) участвует в формировании структурных дефектов. Это приводит, как отмечено выше, к сильному ухудшению прозрачности кристаллов Si(Ni).

Интересно было также исследовать влияние взаимодействия обеих примесей (Mn, Ni) на образование структурных дефектов. Для этого в кристаллы кремния эти примеси диффузионно вводились одновременно или последовательно. Результатом одновременной диффузии Mn и Ni является увеличение концентрации преципитатов и уменьшение их размеров, что приводит к необходимости применения дополнитель-

ных мер (факторы а-г) по их укрупнению для выявления на рентгеновских топограммах. Одновременная диффузия Mn и Ni приводит также к ухудшению прозрачности кристаллов Si(Mn, Ni), еще большему по сравнению с Si(Ni). Можно полагать, что при этом марганец создает комплексы (возможно, силициды), являющиеся дополнительными стоками (getterом) для Ni, что и уменьшает прозрачность Si(Mn, Ni). Эффект геттерирования марганцем атомов никеля внутри кремния наглядно проявляется в радиоактивных экспериментах с последовательным диффузионным легированием кремния вначале марганцем, а затем ^{63}Ni . Результаты, приведенные на рис. 3, свидетельствуют о том, что общее содержание Ni в Si(Mn, Ni) заметно больше (в ~ 5 раз), чем в Si(Ni), предварительно не легированном марганцем (контрольный образец). Эти результаты находятся в согласии с данными работы [8], в которой показано, что марганец является хорошим внешним геттером для никеля в кремнии.

Являясь геттером для никеля, комплексы Mn при последовательной диффузии вначале Mn, а затем Ni создают дефекты с размерами, достаточными для их выявления рентгенотопографическими методами, а при диффузии в обратной последовательности — мелкие дефекты аналогично случаю легирования кремния только никелем.

Исследование влияния температурных факторов (б, в) на формирование преципитатов показало следующее: ВТО Si(Mn) и Si(Ni), как и следовало ожидать, способствует образованию крупных преципитатов за счет растворения мелких и коагуляции. В случае НТО Si(Mn), как следует из [13], в связи с распадом нейтральных комплексов типа Mn-O, Mn-C часть осболившихся при этом атомов Mn уходит на преципитаты, в результате чего размер дефектов и создаваемая ими деформация решетки возрастают.

НТО образцов Si(Ni) не приводит к заметному изменению дифракционной картины и прозрачности образцов.

Дополнительные исследования, проведенные с помощью ИК микроскопии, и их сопоставление с результатами рентгеновской топографии подтверждают действие указанных выше факторов на формирование структурных дефектов в кремнии с примесями Mn и Ni.

Анализ полученных экспериментальных данных, вообще говоря, требует детального термодинамического рассмотрения системы кремний-примесь (O, C, Mn, Ni и др.). Однако, учитывая сложность системы и дефицит исходных термодинамических данных, строгое термодинамическое рассмотрение встречается затруднения. В то же время имеющиеся в литературе данные по величинам энтальпии образования силицидов, оксидов и силикатов марганца и никеля уже позволяют сделать некоторые предположения о возможном химическом составе преципитатов и причинах различного поведения этих примесей в кремнии. Так, например, энтальпия образования силицидов никеля приблизительно в 1.5 раза превышает энтальпию образования силицидов марганца. Вместе с тем прозрачность связи у оксидов марганца в ~ 1.6 раза выше, чем у соответствующих оксидов никеля. Энтальпия образования более сложных комплексов (силикатов различного состава) также несколько больше у тех, в состав которых входит Mn. При этом температура плавления силикатов марганца ниже, чем у силикатов никеля [14].

Учитывая изложенное, можно предположить, в частности, что за ухудшение прозрачности в кремнии с диффузионно введенным никелем (быстрое охлаждение) ответственными являются скорее всего диспергированные по всему объему комплексы Ni_xSi_y . При большом содержании кислорода в кремнии введение Mn и Ni может приводить к увеличению концентрации комплексов в виде бинарных окислов марганца и никеля, а также к образованию более сложных преципитатов, состав которых, вероятнее всего, близок к силикатам марганца и никеля. Конкретизация вещественного химического состава преципитатов, образующихся при диффузионном введении Mn и Ni в кремний, является задачей дальнейших исследований.

Список литературы

- [1] А. Милнс. *Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках* (М., 1977).
- [2] Л.С. Берман, А.А. Лебедев. *Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках* (Л., 1981).
- [3] O.R. Carlson. *Phys. Rev.*, **104**, 937 (1956).
- [4] Р.Ф. Витман, Н.Б. Гусева, А.А. Лебедев, Э.С. Таптыгов. *ФТП*, **23**, 919 (1989).
- [5] А.А. Лебедев, К.П. Абдурахманов, Р.Ф. Витман, Н.Б. Гусева, Х.С. Далиев, Ш.Б. Утамурадова. *ФТП*, **23**, 2227 (1989).
- [6] Р.Ф. Витман, Н.Б. Гусева, А.А. Лебедев, А.А. Ситникова, Ш.Б. Утамурадова. *ЖТФ*, **58**, 2272 (1988).
- [7] К.П. Абдурахманов, Г.С. Куликов, А.А. Лебедев, Ш.Б. Утамурадова, Ш.А. Юсупова. *ФТП*, **25**, 1075 (1991).
- [8] Г.С. Куликов, Ю.А. Чичикалюк, Ш.А. Юсупова. *ФТП*, **29**, 469 (1995).
- [9] С. Наас. *J. Phys. Chem. Sol.*, **15**, 108 (1960).
- [10] E.R. Weber. *Appl. Phys. A*, **30**, 1 (1983).
- [11] Б.И. Болтакс, М.К. Бахадырханов, С.М. Городецкий, Г.С. Куликов. *Компенсированный кремний* (Л., 1972).
- [12] К.П. Абдурахманов, Р.Ф. Витман, Г.С. Куликов, Ш.Б. Утамурадова, Ш.А. Юсупова. *ФТП*, **28**, 86 (1994).
- [13] А.А. Лебедев, К.П. Абдурахманов, Ш.Б. Утамурадова, Х.С. Далиев, Р.Ф. Витман, Н.А. Султанов. В кн.: *Свойства легированных полупроводниковых материалов* (М., 1990).
- [14] О. Кубашевский, С.Б. Олкокк. *Металлургическая термодимия* (М., 1982).

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of manganese and nickel on formation of structural defects in silicon

K.P. Abdurakhmanov, R.F. Vitman, N.B. Guseva, G.S. Kulikov, B.T. Melekh, Yu.A. Chichikaluk, Sh.A. Yusupova

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St.Petersburg, Russia

Methods of X-ray topography and IR-microscopy have been used to study formation of oxygen-silicon complexes incorporating Mn and Ni impurities in silicon after diffusion doping. The silicon samples differed from each other in the content of oxygen. Factors are found that control the rate of the complex formation. These are — the oxygen content, the low- and high-temperature treatment, after-diffusion rate of cooling. A study has been also made of how the interconnection between Mn and Ni atoms during their successive and simultaneous diffusion into silicon affects formation of structural defects.