

Низкотемпературная диффузия индия в германии, стимулированная атомарным водородом

© В.М. Матюшин

Запорожский государственный технический университет,
69063 Запорожье, Украина

(Получена 16 июня 2000 г. Принята к печати 2 августа 2000 г.)

Исследуется диффузия индия под воздействием энергии, выделяющейся при рекомбинации атомов водорода в молекулы. Кристаллы германия *n*-типа проводимости с пленками индия толщиной 0.2–0.3 мкм подвергались воздействию атомарного водорода в течение различного времени (до $2 \cdot 10^4$ с) при температурах, близких к комнатной. Диффузия индия в германии исследовалась методами лазерной масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа, а также путем измерения спектров пропускания в инфракрасной области. Предложены механизмы стимулирования гетеродиффузии и сопутствующих процессов.

Введение

Метод диффузии в настоящее время является наиболее распространенным при создании полупроводниковых структур. Однако для проведения диффузионных процессов необходимы высокие температуры (особенно при введении электрически активных примесей), чтобы уменьшить время проведения до технологически приемлемого. При этом могут происходить: заметное перераспределение ранее введенных примесей, рост паразитных пленок, диффузия фоновых примесей на большую глубину и другие негативные процессы. Кроме того, при высоких температурах резко усложняется контроль процесса введения примесей в локальные области кристалла. Все это приводит к большому разбросу электрофизических параметров полупроводниковых кристаллов и структур на их основе, уменьшает их стабильность, понижает процент выхода годных приборов. Поэтому задача уменьшения температуры гетеродиффузии представляет большой научный и практический интерес.

Значительного уменьшения общей температуры в технологической системе можно добиться путем применения локального стимулирования диффузионных процессов в соответствующих областях полупроводникового кристалла. Для этого можно использовать энергию экзотермической химической реакции, протекающей на поверхности кристалла — катализатора. Наиболее удобной в этом случае представляется реакция рекомбинации атомов водорода в молекулу, в результате которой выделяется сравнительно большая энергия (4.5 эВ на один акт рекомбинации атома водорода в молекулу [1]). В случае значительной концентрации атомов водорода в газовой фазе могут эффективно стимулироваться диффузионные процессы на поверхности и в приповерхностных слоях полупроводниковых кристаллов.

В работах [2–4] исследовалась низкотемпературная диффузия Cu, Ni и Au в Ge под воздействием атомарного водорода. Однако значительно больший практический интерес вызывает изучение процессов ускорения диффузии In в Ge, так как атомы индия являются электрически ак-

тивной примесью с одним мелким акцепторным уровнем в запрещенной зоне, что удобно для создания областей *p*-типа проводимости [5].

Методика проведения экспериментов

Атомарный водород получался путем диссоциации молекулярного водорода в плазме, образуемой высокочастотным разрядом. Молекулярный водород выделялся из раствора KOH (20%) в дистиллированной воде путем электролиза. Далее водород пропускался через форбаллон для улавливания капель KOH, осушительную колонку (заполненную гранулированной щелочью KOH) и поступал в рабочую камеру. Концентрация атомов водорода в реакционном объеме измерялась калориметрическим методом [6] и достигала $5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ при давлении в системе 15–20 Па.

Исследуемые образцы помещались в рабочую камеру на расстоянии 0.25 м от области разряда, что позволило исключить попадание радикалов гидроксила и ионов водорода на образец [7]. Температура образцов измерялась хромель-копелевой термопарой, закрепленной на их поверхности. При обработке в H образцы нагревались только за счет энергии, выделяющейся в результате реакции рекомбинации, и их температура не превышала $T = 330 \text{ К}$.

В качестве материала подложки использовались кристаллы германия *n*-типа проводимости с ориентацией поверхности (111), удельным сопротивлением $\rho = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, плотностью дислокаций 10^6 м^{-2} . Пленки индия наносились методом термического испарения в вакууме на установке ВУП-4. Их толщина составляла 0.2–0.3 мкм. Температура образцов при напылении In не превышала 400 К. При более высокой температуре ($T > 400 \text{ К}$) сплошной пленки индия не образовывалось — индий собирался в капельки вследствие низкой температуры плавления (429 К). Толщина пленок контролировалась на рентгеновском микроанализаторе MAP-2. Состояние поверхности образцов изучалось с помощью микроскопа МИМ-7 с 500-кратным увеличением.

Для исследования сплошности пленок индия на поверхности кристаллов германия использовалась методика регистрации диффузно отраженного от поверхности луча лазера. На исследуемую поверхность фокусировался луч гелий-неонового лазера с длиной волны $\lambda = 0.63$ мкм. Угол падения луча составлял 30° . Луч отражался от поверхности, и в зависимости от рельефа поверхности интенсивность диффузно рассеянного света изменялась. Далее диффузно рассеянный свет собирался линзой на приемной площадке фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79. С ФЭУ-79 полезный сигнал поступал на цифровой измерительный прибор, работающий в режиме измерения тока. Так как шероховатость поверхности пленок индия была значительно больше шероховатости полированной поверхности кристаллов германия, этим методом можно было контролировать состояние поверхности образцов, обработанных в атомарном водороде различное время.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов измерялись на установке Л2-56.

Распределение концентрации примеси в германии исследовалось методом лазерной масс-спектрометрии. Исследования проводились на установке ЭМАЛ-2, представляющей собой устройство с лазерным распылением и последующим разделением ионов вещества в электрическом и магнитном полях. Концентрация индия определялась по оптической плотности соответствующей линии в спектре масс. Исследование структуры кристаллической решетки германия проводилось методом рентгеноструктурного анализа на установке "Дрон" с использованием монохроматического излучения меди. Оценка концентрации электрически активных атомов индия (атомов, находящихся в узлах кристаллической решетки) осуществлялась путем измерения удельного сопротивления ρ образцов однозондовым методом [8] и сравнения ρ приповерхностных слоев германия, легированных индием, и объемных слоев (после снятия приповерхностных слоев в смеси $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} = 2 : 3 : 6$). Значения ρ переводились в значения концентрации по номограмме [9]. Тип проводимости легированных слоев определялся путем измерения эффекта Холла с помощью компенсационной схемы при постоянном токе в постоянном магнитном поле [8].

Измерялись также спектры пропускания образцов в инфракрасном (ИК) диапазоне на спектрометре ИКС-21.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Под воздействием энергии, выделяющейся при адсорбции и рекомбинации атомов Н в молекулы, пленки индия распылялись. По сравнению с распылением пленок меди, никеля и золота [2–4] удаление пленок индия происходило очень быстро (в течение 100–300 с). Это связывается с образованием летучих соединений индия с водородом [10]. Неудаленные остатки пленки индия

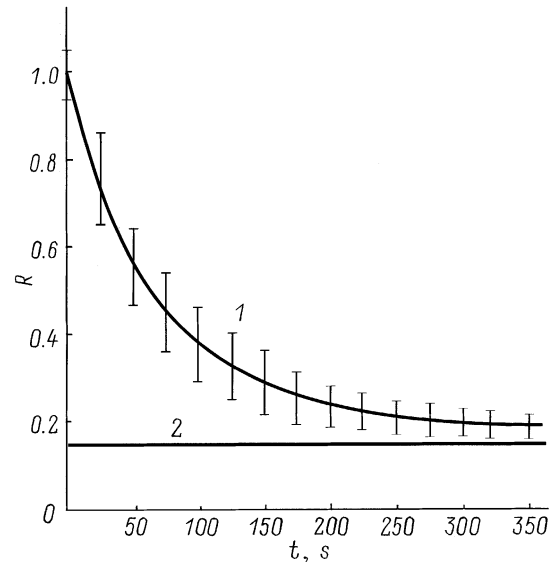


Рис. 1. Изменение коэффициента диффузного отражения света R от поверхности кристаллов германия с пленками индия (1) и без пленки индия (2) в зависимости от времени обработки в атомарном водороде t .

собирались на поверхности германия в капельки диаметром 100–200 мкм. На рис. 1 показано изменение коэффициента диффузного отражения света R от образцов, обработанных в атомарном водороде различное время t . Как видно из этого рисунка, величина R с ростом t быстро уменьшается и приближается к величине R для поверхности кристалла германия, на который пленка индия не напылялась.

Наряду с распылением пленок замечено проникновение индия с поверхности в приповерхностные и объемные слои кристаллов германия. Распределение концентрации индия C в германии после обработки в атомарном водороде различное время показано на рис. 2. Кривая 1 получена от образца германия, на который напылялась пленка In, а затем стравливалась в HNO_3 . Как видно из этой кривой, при напылении пленок заметной диффузии индия в германий не происходило. В результате обработки образцов в атомарном водороде в течение 1800 с происходило внедрение атомов In в Ge (рис. 2, кривая 2). При дальнейшей обработке, наряду с внедрением атомов индия в германий, протекает процесс распыления слоев германия, легированных In, и за счет этого концентрация In в приповерхностных слоях уменьшается. Однако при этом увеличивается концентрация In в более глубоких слоях вследствие разгонки индия в объеме Ge (рис. 2, кривая 3). Длительная обработка в атомарном водороде (при временах $t > 2 \cdot 10^4$ с) приводила к полному распылению слоев Ge, легированных индием, и атомов In в германии не обнаруживалось.

Исследование поверхности обработанных образцов с помощью метода Холла показало, что проводимость слоев, легированных индием, изменяется с n - на p -тип. Измерение удельного сопротивления этих слоев позво-

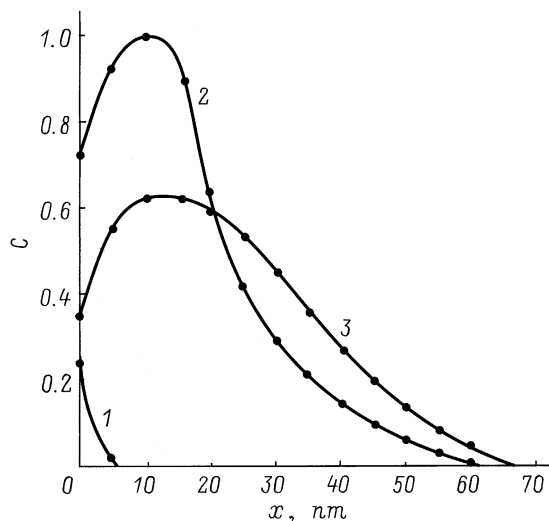
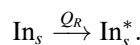
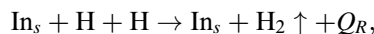


Рис. 2. Распределение концентрации индия в германии по глубине x в необработанных образцах (1) и после обработки образцов в течение времени $t = 1800$ (2) и 3600 с (3).

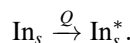
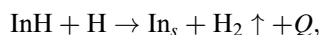
лило определить концентрацию электрически активных атомов In (атомов In, находящихся в узлах кристаллической решетки Ge), которая составила величину $\sim 10^{23} \text{ м}^{-3}$ в приповерхностной области.

На основании приведенных экспериментальных результатов реальным представляется двухстадийный процесс введения индия в германий под воздействием атомарного водорода, который состоит из внедрения In в приповерхностные слои и дальнейшей диффузии в объеме Ge. Внедрение атомов In происходит непосредственно под воздействием выделяющейся энергии протекающих химических реакций. Так как пленка расплывается в течение начальной стадии процесса воздействия атомарного водорода (100–300 с), источником In являются оставшиеся на поверхности капельки индия. Атомы In расплываются на поверхность Ge, где являются центрами рекомбинации атомов H и воспринимают часть выделяющейся энергии рекомбинации Q_R :



Здесь In_s , In_s^* — атомы индия, находящиеся на поверхности германия в невозбужденном и возбужденном состояниях соответственно.

Вторым источником индия являются молекулы InH, которые в случае их адсорбции на поверхности германия и протекания химической реакции приводят к образованию элементарного индия:



Выделяющаяся в результате этой реакции энергия Q равна

$$Q = Q_R - Q_1,$$

где Q_1 — энергия связи In–H (~ 1 эВ [10]).

Время выделения энергии химического взаимодействия атомов водорода составляет $\sim 10^{-10}$ с (время обменного взаимодействия), поэтому процесс выделения и диссипации выделяющейся энергии укладывается в представление о θ -вспышке [11]. Поскольку температура в области θ -вспышки достаточно велика, порядка температуры плавления, то возрастает роль дефектообразования и многофононных механизмов рассеяния. Образование дефектов (в частности, вакансий) и фононные процессы способствуют внедрению поверхностных атомов In в приповерхностные слои. Оценка длины свободного пробега для продольных (L_{\parallel}) и поперечных (L_{\perp}) фононов [12] показала, что $L_{\parallel} \gg L_{\perp}$ и $L_{\parallel} \sim 10$ нм, т.е. глубина активной зоны, где наиболее эффективно протекают фононные процессы, стимулированные H, соизмерима с глубиной максимума концентрации на средней стадии процесса водородного стимулирования диффузии (рис. 1, кривая 2).

Как известно [5,13], при термической диффузии атомы индия локализуются в узлах кристаллической решетки Ge и диффундируют преимущественно по вакансионному механизму. Под воздействием атомарного водорода в активной зоне эффективно генерируются вакансии, что приводит к ускорению диффузии атомов In по вакансиям. Однако в нашем случае атомы индия локализуются не только в вакансиях, но и в междоузлиях. Это подтверждает наличие деформаций в приповерхностных слоях кристаллов Ge, легированных In под действием атомарного водорода, обнаруженных методом рентгеноструктурного анализа. Максимум относительной деформации кристаллической решетки соответствует кривой 2 (рис. 2), т.е. режиму обработки в атомарном водороде, при котором концентрация In в приповерхностных слоях Ge максимальна. Коэффициент диффузии In в Ge, расчи-

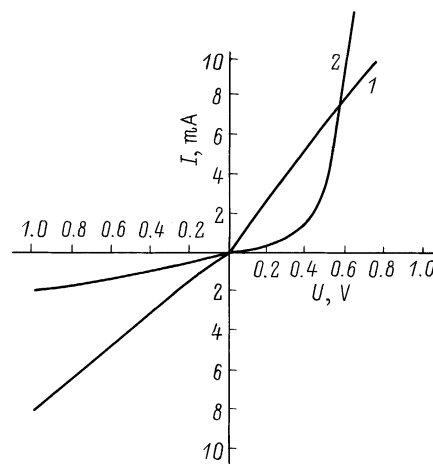


Рис. 3. ВАХ необработанного образца (1) и после обработки в атомарном водороде в течение 1800 с (2).

танный для этого режима (наиболее соответствующего приближению диффузии в полуограниченный кристалл с нулевой начальной концентрацией через поверхность, на которой поддерживается постоянная концентрация диффузанта), составляет величину $\sim 1.4 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$, что соответствует термической диффузии In в Ge при $T = 910 \text{ К}$, хотя температура образцов в условиях эксперимента не превышала 330 К.

Индий в германии является акцепторной примесью в случае локализации в узлах кристаллической решетки, т.е. создает p -области [5,11]. Так как в нашем случае исходный Ge был n -типа проводимости, в процессе водородной обработки образцов с пленками In образовывался p - n -переход. ВАХ образца германия с пленкой индия, обработанного в атомарном водороде в течение $t = 1800 \text{ с}$, представлена на рис. 3. "Мягкий" вид этой ВАХ связывается с большими токами утечки по торцам кристалла, которые перед измерениями не защищались.

Исследование спектров пропускания в области длин волн $\lambda = 5\text{--}10 \text{ мкм}$ показало, что образцы Ge с пленками In, обработанными в атомарном водороде, имеют значительное поглощение, тогда как исходный германий, а также образцы Ge, с которых пленка индия страивалась в HNO_3 , в этой области спектра прозрачны. Максимуму поглощения соответствует энергия 0.2 эВ, что соответствует энергетическому уровню $E_v + 0.2 \text{ эВ}$, создаваемому собственным межузельным атомом в сильно легированном германии [14]. Из этого следует, что атомы In, внедряясь в процессе воздействия атомарного водорода в приповерхностные слои германия, могут вытеснять в междоузлия атомы германия из узлов кристаллической решетки.

Заключение

Под воздействием атомарного водорода пленки индия быстро удаляются с поверхности кристаллов германия вследствие образования летучих соединений индия с водородом. При этом эффективно стимулируется диффузия In в приповерхностные слои Ge при температурах, близких к комнатной. Внедрение индия в германий осуществляется в "активной зоне" ($\sim 10 \text{ нм}$), где протекают процессы дефектообразования и многофононные механизмы рассеяния энергии, выделяющейся при рекомбинации H в H_2 . При этом атомы индия могут локализоваться как в узлах, так и в междоузлиях кристаллической решетки германия.

Наличие p - n -перехода, созданного в результате низкотемпературной хемостимулированной диффузии индия в германий, подтверждают исследования приповерхностных слоев методом Холла.

Таким образом, возможно эффективное использование низкотемпературной гетеродиффузии под воздействием H в электронной технологии для введения заданной концентрации акцепторов в кристаллы германия без дополнительного нагрева.

Список литературы

- [1] В.А. Лавренко. *Рекомбинация атомов водорода на поверхности твердых тел* (Киев, Наук. думка, 1973).
- [2] V.M. Matyushin, V.P. Shapovalov, A.R. Koshman. *Int. J. Hydrogen Energy*, **22** (2/3), 259 (1997).
- [3] В.М. Матюшин, В.И. Лищенко, А.Н. Горбань. *УФЖ*, **32** (9), 1407 (1997).
- [4] В.М. Матюшин. *ЖТФ*, **69** (7), 73 (1999).
- [5] Б.И. Болтакс. *Диффузия в полупроводниках* (М., Физматгиз, 1961).
- [6] В.А. Соколов, А.Н. Горбань. *Люминесценция и адсорбция* (М., Наука, 1969).
- [7] Ф.Ф. Волькенштейн, А.Н. Горбань, В.А. Соколов. *Радикалорекомбинационная люминесценция полупроводников* (М., Наука, 1976).
- [8] Л.П. Павлов. *Методы определения основных параметров полупроводниковых материалов* (М., Высш. шк., 1975).
- [9] А.И. Курносов, В.В. Юдин. *Технология производства полупроводниковых приборов* (М., Высш. шк., 1974).
- [10] *Взаимодействие водорода с металлами*. Справочник, под ред. А.П. Захарова (М., Наука, 1987).
- [11] Б.И. Могилевский, А.Ф. Чудновский. *Теплопроводность полупроводников* (М., Наука, 1972).
- [12] C.T. Glassbrenner, G.A. Slack. *Phys. Rev.*, **134** (4), 1058 (1964).
- [13] W.C. Dunlap. *Phys. Rev.*, **94** (8), 1931 (1954).
- [14] M.W. Valenta, C. Ramasastry. *Phys. Rev.*, **106** (1), 73 (1957).

Редактор Л.В. Шаронова

Atomic-hydrogen stimulated low-temperature diffusion of indium in germanium

V.M. Matyushin

Zaporozh'e State Technical University
69063 Zaporozh'e, Ukraine

Abstract Investigated is the diffusion of indium in germanium after the energy release due to recombination of hydrogen atoms into molecules. The n -type crystal of germanium with indium films of $(2 \div 3) \cdot 10^{-7} \text{ m}$ thickness were subjected to the influence of atomic hydrogen for various times (up to $2 \cdot 10^4 \text{ s}$) under conventional conditions. Diffusion of indium in to germanium was investigated by laser mass-spectroscopy method, X-ray analysis, and by transmission spectroscopy in infrared region. Mechanisms of heterodiffusion stimulation and accompanying processes were proposed.