

## ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОФИЛИ МАРГАНЦА В КРЕМНИИ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА

К. П. Абдурахманов, Р. Ф. Витман, Г. С. Куликов, А. А. Лебедев,  
Ш. Б. Утамурадова, Ш. А. Юсупова

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021,  
Санкт-Петербург, Россия

(Получена 9 июня 1993 г. Принята к печати 11 июня 1993 г.)

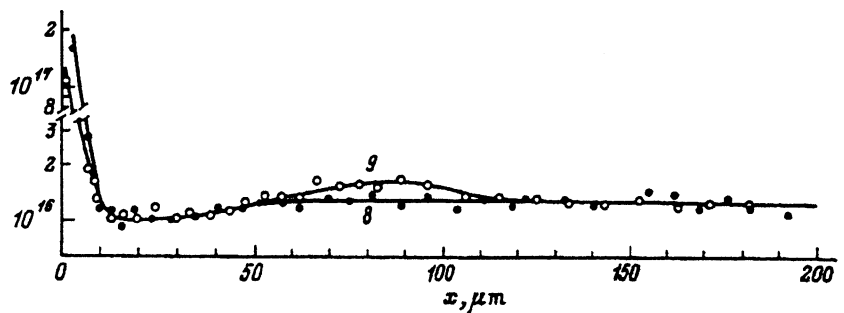
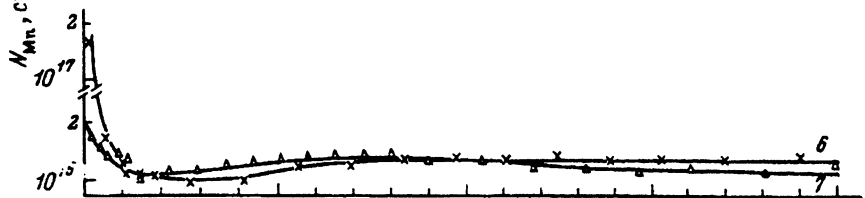
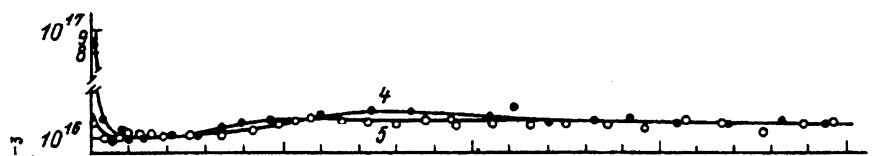
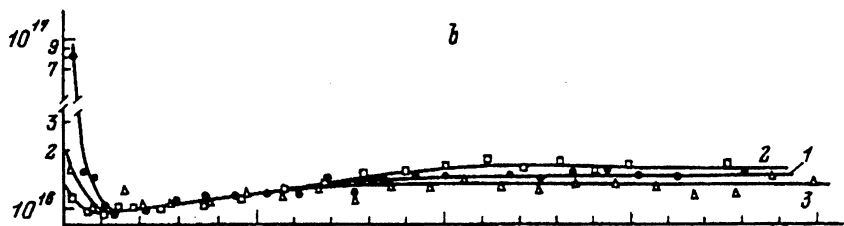
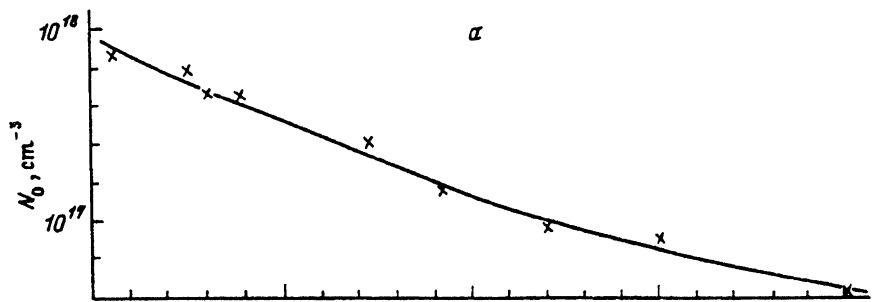
С использованием радиоактивной методики проведено исследование диффузионных профилей марганца в образцах кремния с различным равномерным содержанием кислорода ( $5 \cdot 10^{15}$ — $10^{18}$  см<sup>-3</sup>), а также в образцах, имеющих диффузионный профиль кислорода с падением его концентрации от  $10^{18}$  до  $10^{16}$  см<sup>-3</sup> и имеющих в объеме включения второй фазы — SiO<sub>2</sub>. Содержание углерода в образцах Si составляло  $10^{16}$ — $2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Диффузионное насыщение образцов марганцем проводилось при 1200 °С в течение двух часов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что изменение концентрации кислорода в образцах на два порядка не приводит к изменению общей концентрации (растворимости) марганца в кремнии. Не влияет на диффузионный профиль марганца и наличие в объеме образца частиц SiO<sub>2</sub>.

### Введение

Марганец в ряде случаев используется в качестве легирующей кремний примеси, в частности для повышения радиационной стойкости кремния [1]. С другой стороны, поскольку свойства марганца в кремнии изучались длительной время и весьма подробно [2, 3], эта примесь может служить в качестве модельной примеси, создающей глубокие уровни (ГУ) в запрещенной зоне кремния.

Известно [4, 5], что измеренная прямыми методами, например радиоактивной методикой, величина растворимости ( $N_{\text{ком}}$ ) атомов марганца, введенных в кремний диффузионным путем, и концентрация электрически активных атомов марганца ( $N_{\text{ам}}$ ) отличаются на 1.5—2 порядка. Такое же (и большее) различие этих параметров в кремнии наблюдалось и для ряда других примесей, например железа, никеля и кобальта [4]. В [4, 5] это различие объясняется уходом части атомов примеси на стоки в процессе охлаждения кристалла. В отличие от данных [4, 5] имеются исследования, в которых растворимость и концентрация электрически активных атомов марганца совпадают [6].

Известно также, что кислород и углерод, являющиеся примесями роста и постоянно присутствующие в кремнии в значительных концентрациях ( $10^{14}$ — $10^{18}$  см<sup>-3</sup>), могут оказывать существенное влияние на электрические [7] и структурные [8] свойства кремния, взаимодействуя с примесью марганца. Заметим, что в процессе технологических операций при изготовлении некоторых кремниевых приборов (в частности, силовых приборов при их термообработке в окислительной атмосфере) примесь кислорода может дополнительно диффундировать из атмосферы в кремниевую структуру. Это приводит к образованию со стороны поверхности кремния диффузионного профиля кислорода на фоне его гомогенного распределения в объеме исходного кремния (см. рисунок, а). Кроме того, некоторые виды термообработок вызывают появление



a. Диффузионный профиль кислорода в образце кремния в результате термообработки на воздухе при  $1250^\circ\text{C}$  в течение 20 ч.

b. Концентрационные профили марганца в образцах кремния с различным содержанием и распределением кислорода и углерода в результате диффузии марганца при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Гомогенное содержание кислорода в образцах,  $\text{см}^{-3}$ : 1 —  $5 \cdot 10^{15}$ , 2 —  $(7-9) \cdot 10^{17}$ , 4 —  $> 10^{16}$ , 6 —  $10^{16}$ , 8 —  $1.2 \cdot 10^{18}$ , 9 —  $8.4 \cdot 10^{17}$ ; гомогенное содержание углерода в образцах,  $\text{см}^{-3}$ : 8 —  $1.7 \cdot 10^{17}$ , 9 —  $2.6 \cdot 10^{17}$ ; 5 — образец с частицами второй фазы ( $\text{SiO}_2$ ), 7 — образец с диффузионным профилем кислорода.

в объеме кремния частиц второй фазы ( $\text{SiO}_2$ ). Однако исследований влияния содержания кислорода на растворимость и диффузионное распределение марганца в кремнии до настоящего времени не опубликовано.

В этой связи в настоящем исследовании была поставлена задача определить растворимость марганца в кремнии с различным содержанием кислорода и изучить влияние содержания и распределения кислорода и наличия углерода на характер диффузионных профилей марганца в кремнии.

### Проведение эксперимента и результаты

Определение  $N_{com}$  (растворимости) и диффузионного профиля марганца проводилось с использованием радиоактивной методики, концентрации электрически активных атомов марганца — методом DLTS, а концентрации оптически активных атомов кислорода и углерода — с помощью ИК спектроскопии.

Объектами исследования служили образцы кремния ( $14 \times 7 \times 1$  мм) с удельным сопротивлением  $5\text{—}30$  Ом·см. Содержание кислорода в исходном кремнии составляло  $5 \cdot 10^{15}\text{—}10^{18}$ , а углерода —  $10^{16}\text{—}2 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$ . Кроме того, использовались образцы с диффузионным слоем кислорода со стороны поверхности (до глубины более 150 мкм) для кремния с  $N_{\text{O}} < 10^{16}$  см $^{-3}$ , а также образцы с включениями фазы  $\text{SiO}_2$ , полученными в объеме кремния в процессе его термообработки при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 10 ч (для материала с  $N_{\text{O}} > 7 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$ ).

На такие образцы наносился раствор хлористого марганца, содержащего изотоп  $^{54}\text{Mn}$ . Диффузионный отжиг проводился в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение двух часов, что должно было обеспечить равномерное легирование образцов. Охлаждение после отжига осуществлялось сбрасыванием ампул в воду. Со всех торцов образцов шлифовывалось по  $10\text{—}15$  мкм и производилось травление их в HF с многократной промывкой в растворе  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$  (1 : 1). Далее с поверхности, на которую был нанесен марганец, последовательно удалялись тонкие слои и проводилось их радиометрирование для определения диффузионного профиля марганца.

На рисунке, *b* представлены диффузионные профили Mn, полученные в различных образцах кремния. Видно, что при указанных выше условиях диффузии объем образцов равномерно насыщен примесью марганца с концентрацией  $10^{16}$  см $^{-3}$ . Эта величина и соответствует растворимости Mn в Si при температуре диффузионного насыщения.

В приповерхностной области некоторых образцов имеет место заметный (на  $1.5\text{—}2$  порядка) подъем концентрации Mn к поверхности — протяженность этого участка профиля до 20 мкм (кривые 1, 4, 6, 8, 9). У других образцов такого подъема почти не наблюдается. В переходной области от приповерхностного участка к равномерному распределению примеси в объеме на концентрационном профиле наблюдается не явно выраженный минимум. Аналогичные по форме концентрационные профили Mn в Si наблюдались и в других работах [4, 5, 9].

### Обсуждение результатов

Из результатов работы [10], где наблюдалась четкая корреляция между концентрацией электрически активных атомов Mn и концентрацией оптически активного кислорода  $N_{\text{O}}^{opt}$  (рост  $N_{\text{O}}^{opt}$  с ростом  $N_{\text{O}}^{opt}$ ), можно было бы предположить, что рост  $N_{\text{O}}^{opt}$  в Si приведет к возрастанию  $N_{com}$  (растворимости Mn). Однако полученные данные не подтверждают это. Они свидетельствуют о том, что изменение концентрации кислорода в исходном кремнии на 2 порядка

(а углерода — в 2 раза) не приводит к сколько-нибудь заметному изменению общей концентрации Mn, соответствующей его растворимости в Si при 1200 °С. Изменений диффузионного профиля Mn не наблюдается даже в образцах с диффузионным профилем кислорода при изменении его концентрации на 2 порядка до глубины 150—200 мкм (кривая 7). Заметим, что дополнительная термообработка образца, связанная с диффузионным введением марганца при 1200 °С в течение 2 ч, не приводит к заметному изменению профиля кислорода, введенного предварительно диффузией при 1250 °С в течение 24 ч.

Необходимо отметить, что подъем концентрации Mn, наблюдаемый в большинстве образцов в приповерхностной области, обусловлен, по-видимому, наличием в этой области частиц образующейся при диффузии Mn новой фазы — силицидов марганца ( $Mn_xSi_y$ ) [11] или силиката Mn ( $MnSiO_3$ ) [12]. Отсутствие такого подъема концентрации марганца в образцах кремния с частицами второй фазы —  $SiO_2$  (кривые 3, 5), на наш взгляд, может быть обусловлено недостатком свободного кремния, часть которого уходит на образование  $SiO_2$ .

Наличие частиц второй фазы ( $SiO_2$ ) с концентрацией  $5 \cdot 10^4$  см<sup>-3</sup> не влияет на растворимость Mn в объеме таких образцов, но существенно воздействует на эффективность образования глубоких уровней, связанных с Mn в Si: измеренная с помощью DLTS концентрация глубоких центров Mn ( $E_c - 0.42$  эВ и  $E_c - 0.54$  эВ) увеличивается при наличии частиц второй фазы в образцах кислородного кремния ( $N_O^{opt} > 5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>) в 3—4 раза. По-видимому, такой эффект обусловлен компенсацией частицами второй фазы структурных напряжений в материале, стимулировавших ранее диффузию атомов марганца к стокам или центрам распада твердого раствора Mn—Si.

Следует отметить, что наличие структурных дефектов в кремнии в достаточной концентрации (как точечных, так и объемных) может приводить к возрастанию растворимости примесей в этом материале. Так, увеличение плотности дислокаций, вводимых в образцы кремния путем их пластической деформации, от  $10^4$  до  $10^8$  см<sup>-2</sup> приводит к возрастанию растворимости Au в Si, определяемой радиоактивной методикой, в 4 раза, а увеличение концентрации P в Si с  $10^{14}$  до  $10^{20}$  см<sup>-3</sup> приводит к возрастанию растворимости Co на 3 порядка [13]. Эти эффекты обусловлены активным взаимодействием примесей между собой и структурными дефектами.

Межпримесное взаимодействие проявляет себя также и в процессах распада твердого раствора Mn—Si. Так, в образцах кремния, где  $N_O^{opt} \sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, низкотемпературный отжиг при 150—200 °С уровней  $E_c - 0.42$  эВ и  $E_c - 0.54$  эВ, вносимых атомами марганца в состояниях  $Mn^0$  и  $(Mn^0)_4$  в запрещенную зону Si, происходит в несколько раз медленнее, чем в образцах, где  $N_O^{opt} \sim 10^{16}$  см<sup>-3</sup> [10].

Анализ результатов настоящей работы позволяет сделать вывод о том, что ростовые примеси в кремнии (O и C), взаимодействуя с электрически активной частью атомов Mn, не оказывают при этом заметного влияния на растворимость Mn в Si. Отметим также, что изменение плотности ростовых дислокаций на 3 порядка не влияет на растворимость (общее содержание) марганца в кремнии (ср. кривые 2, 6). Отсутствие такого влияния, по нашему мнению, связано с тем обстоятельством, что окружение ростовых дислокаций уже заполнено ростовыми примесями (O, C, N и др.) в процессе выращивания монокристалла, тогда как окружение дислокаций, вводимых пластической деформацией (при кратковременном нагреве), свободно от примесей и может заполняться примесью при ее диффузионном введении, как это имело место в наших экспериментах для примеси золота в пластически деформированном кремнии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] М. К. Бахадырханов, С. Зайнабидинов, А. Т. Тешебаев. ФТП, 11, 285 (1977).
- [2] Г. Вудбери, Дж. Людвиг. Электронный спиновый резонанс в полупроводниках. М. (1964).
- [3] К. П. Абдурахманов, А. А. Лебедев, Й. Крейсль, Ш. Б. Утамурадова. ФТП, 19, 213 (1985).
- [4] Б. И. Болтакс, М. К. Бахадырханов, С. М. Городецкий, Г. С. Куликов. Компенсированный кремний. Л. (1972).
- [5] O. R. Carlson. Phys. Rev., 109, 937 (1956).
- [6] D. Gilles, W. Bergholz, W. Schroter. Appl. Phys., 59, 3590 (1986).
- [7] К. П. Абдурахманов, Р. Ф. Витман, Х. С. Далиев, А. А. Лебедев, Ш. Б. Утамурадова. ФТП, 19, 1158 (1985).
- [8] Р. Ф. Витман, Н. Б. Гусева, А. А. Лебедев, А. А. Ситникова, Ш. Б. Утамурадова. ЖТФ, 58, 2272 (1988).
- [9] К. П. Абдурахманов, Г. С. Куликов, А. А. Лебедев, Ш. Б. Утамурадова, Ш. А. Юсупова. ФТП, 25, 1075 (1991).
- [10] А. А. Лебедев, К. П. Абдурахманов, Р. Ф. Витман, Н. Б. Гусева, Х. С. Далиев, Ш. Б. Утамурадова. Взаимодействие атомов марганца с кислородом и углеродом в кремнии. Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, № 1318. Л. (1989).
- [11] К. Адамбаев, В. К. Зайцев, Т. С. Камилов, Г. С. Куликов, Д. Э. Назыров, С. В. Ордин. Поверхность. Физика, химия, механика. № 7, 66 (1988).
- [12] А. А. Лебедев, К. П. Абдурахманов, Р. Ф. Витман, Н. Б. Гусева, Х. С. Далиев, Ш. Б. Утамурадова. ФТП, 23, 2227 (1989).
- [13] Покоева В. А. Автореф. канд. дисс. Л. (1980).

Редактор Г. А. Полянская

---