

- [1] Гольцман Б. М., Кудинов Б. А., Смирнов И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . М., 1972. 320 с.  
 [2] Wyckoff P. W. G. Crystal Structures. Interscience. V. 2. 1967. 588 p.  
 [3] Weiss J. et al. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1960. V. 2. P. 145.  
 [4] Кузнецов В. Г. // Химическая связь в полупроводниковых и твердых телах. Минск, 1965. С. 311.  
 [5] Олешко Е. В., Королюшин В. Н. // УФЖ. 1986. Т. 31. В. 6. С. 919—924.

Институт физики АН АзССР  
Баку

Получено 21.12.1990  
Принято к печати 28.01.1991

ФТП, том 25, вып. 6, 1991

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ МАРГАНЦА И НИКЕЛЯ ПРИ ДИФФУЗИОННОМ ЛЕГИРОВАНИИ КРЕМНИЯ

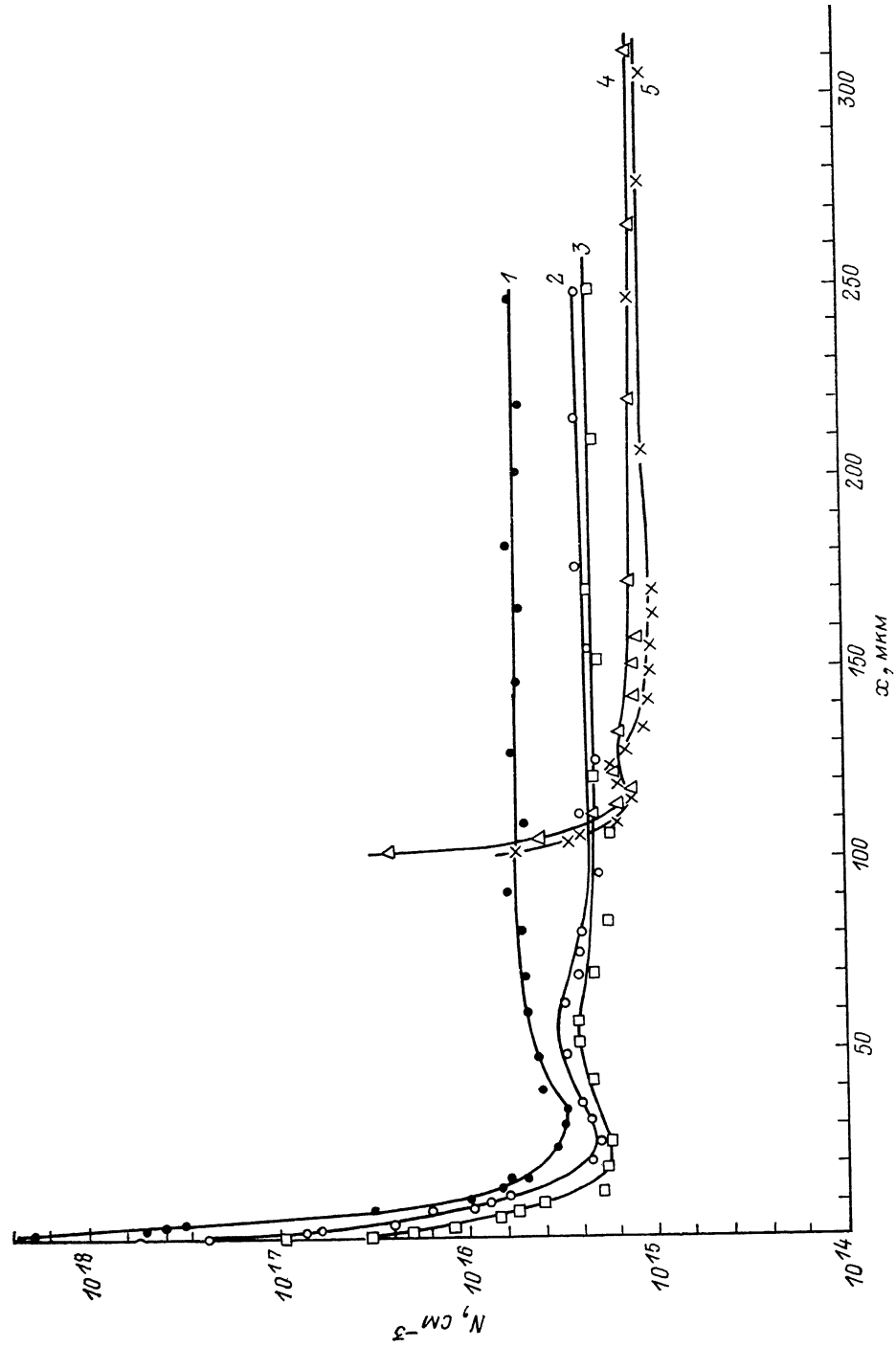
Абдурахманов К. П., Куликов Г. С., Лебедев А. А.,  
Утамурадова Ш. Б., Юсупова Ш. А.

Межпримесное взаимодействие в полупроводниках является одним из факторов, определяющих зачастую электрофизические свойства материала. Применительно к кремнию такое взаимодействие может происходить, например, между быстродиффундирующими примесями переходных металлов, неконтролируемое проникновение которых в приборную структуру может приводить к деградации параметров кремниевого прибора.

Целью настоящей работы было исследование взаимодействия в кремнии быстродиффундирующих примесей Mn и Ni, вносящих глубокие уровни (ГУ) в запрещенную зону кремния. Исследование проводилось с использованием радиоактивной методики, а также нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS). Известно, что примесь марганца создает в запрещенной зоне Si донорные уровни  $E_c - 0.13$ ,  $E_c - 0.20$ ,  $E_c - 0.42$  и  $E_c - 0.54$  эВ [1], а примесь никеля — акцепторные уровни  $E_c - 0.20$  и  $E_c - 0.41$  эВ [2] (по данным, приведенным в монографии Милнса [3], положение акцепторных уровней никеля соответствует  $E_v + 0.23$  и  $E_c - 0.35$  эВ). Коэффициенты диффузии примесей марганца и никеля в кремнии при 1200 °С составляют  $D_{\text{Mn}} = 1 \cdot 10^{-5}$  и  $D_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, а их растворимости соответственно —  $N_{\text{Mn}} = 2 \cdot 10^{16}$  и  $N_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> [2].

Объектами исследования служили образцы размерами 14 × 7 × 2 мм, вырезанные из слитка монокристаллического кремния *n*-типа, выращенного по методу Чохральского. Удельное сопротивление образцов составляло ~5 Ом·см.

Порядок эксперимента сводился к следующему: вначале диффузионным способом (первичный отжиг) образцы легировались радиоактивным изотопом марганца и исследовалось его концентрационное распределение в нескольких образцах; затем после обработки двумя различными способами образцов, диффузионно насыщенных радиоактивным марганцем, в них в процессе повторного отжига проводилась диффузия нерадиоактивного никеля и далее анализировалось концентрационное распределение примеси марганца в таких образцах с никелем, а также в контрольных образцах, прошедших повторный диффузионный отжиг (без никеля). Сравнение диффузионных профилей марганца в образцах с никелем и без него (в том числе и в контрольных), а также данных по наличию ГУ марганца или никеля в образцах, прошедших аналогичные эксперименты с нерадиоактивным марганцем, позволило сделать определенные заключения по поводу взаимодействия указанных примесей при их диффузионном введении в кремний.



Концентрационные распределения  $^{54}\text{Mn}$  в крмнии.

1 — после диффузии марганца (исходный образец); 2, 3 — после удаления марганца с поверхности образца (обработка по способу а) и дополнительного отжига; 4, 5 — после удаления слоя 100 мкм с исходного образца (обработка по способу б) и дополнительного отжига; 2 и 4 — без слоя никеля (контрольные образцы), 3 и 5 — со слоем никеля на поверхности. Температура диффузии и отжига 1200 °С, время 2 ч.

Диффузионные отжиги образцов проводились в эвакуированных кварцевых ампулах при 1200 °С в течение двух часов. Резкое охлаждение осуществлялось сбрасыванием ампул в воду. Источником диффузанта служил либо слой металла, напыленный на поверхность образцов, либо слой соли соответствующего металла. После отжига со всех торцов сошлифовалось по 10—15 мкм и проводилось их автордиографирование. Упомянутые выше два различных способа обработки образцов после легирования марганцем, сводились к следующему.

а) Образцы травились в HF с последующей многократной промывкой в кипящем растворе  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HCl} = 1 : 1$ .

б) Со всех поверхностей образцов шлифовкой удалялся слой толщиной до 100 мкм, после чего проводилось травление в CP-4 с последующей промывкой в вышеуказанном растворе.

Далее, как указывалось выше, в такие легированные радиоактивным марганцем образцы вводился никель.

На рисунке представлены полученные нами послойным радиометрированием концентрационные распределения марганца после диффузионного легирования (кривая 1) и после повторного отжига и введения никеля в образцы с различной (а, б) обработкой (кривые 2—5). Из рисунка видно, что во всех случаях независимо от способов обработки образцов распределение марганца состоит из двух участков. Первый участок — приповерхностный — до глубины 20—40 мкм характеризуется резким спадом концентрации примеси (до 3 порядков). Второй участок в объеме образца имеет пологую форму, близкую к равномерному распределению примеси. Между этими участками наблюдается концентрационный минимум [4].

Наличие приповерхностного участка (возникающего в процессе легирования), на наш взгляд, объясняется образованием на поверхности образца слоя силицида марганца при его диффузии в образец из приповерхностного источника [5]. Возникновение же такого участка при повторном отжиге в образцах, обработанных по способу б, обусловлено, по-видимому, экзодиффузией марганца.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что концентрация Mn в объеме образцов, обработанных по способу а, с введением никеля и без него практически (в пределах погрешности) одинакова (кривые 2 и 3). Аналогичное заключение можно сделать и о концентрации Mn в образцах с никелем и без него, обработанных по способу б (кривые 4 и 5). Однако в последнем случае концентрация марганца несколько меньше (ср. с кривыми 2, 3), что связано с экзодиффузией примеси из образцов с удаленным приповерхностным участком. По этой же причине концентрация Mn в объеме образцов после легирования (первого отжига) выше, чем в любых образцах после вторичного отжига (кривая 1).

Емкостные измерения DLTS проводились на барьерах Шоттки, которые создавались напылением золота на образцы. Результаты измерений показали, что как при одновременном, так и при последовательном диффузионном легировании Si марганцем и никелем ГУ, связанные с электрически активными атомами Ni, не наблюдаются. На спектрах DLTS наблюдаются только ГУ, связанные с Mn в кремнии, концентрация электрически активных атомов которого не изменяется с введением примеси никеля.

Комплекс полученных нами данных радиоактивных и емкостных измерений позволяет сделать вывод о том, что при диффузионном легировании кремния быстродиффундирующими примесями марганца и никеля, по-видимому, не происходит межпримесного взаимодействия, это может быть обусловлено малой растворимостью этих примесей в кремнии и быстрым распадом твердого раствора Ni—Si [2] либо образованием электрически неактивных комплексов с участием атомов никеля.

#### Список литературы

- [1] Абдурахманов К. П., Лебедев А. А., Крейсль Й., Утамурадова Ш. Б. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 2. С. 213—216.
- [2] Болтак Б. И., Бахадырханов М. К., Куликов Г. С., Городецкий С. М. Компенсированный кремний. Л., 1972. 122 с.
- [3] Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М., 1977. 568 с.

- [4] Бахадырханов М. К., Болтак Б. И., Куликов Г. С. // ФТТ. 1972. Т. 14. В. 6. С. 1671—1675.  
 [5] Адамбаев К., Зайцев В. К., Камылов Т. С., Куликов Г. С., Назыров Д. Э., Ордин С. В. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1988. № 7. С. 66—70.

Физико-технический институт  
 им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
 Ленинград

Получено 11.01.1991  
 Принято к печати 28.01.1991

ФТП, том 25, вып. 6, 1991

## ОБРАЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛ ВОДОРОДА В АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ *n*-ТИПА ПРИ ЕГО ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Рытова Н. С.

Диффузия нейтральных атомов водорода в полупроводниковый кристалл сопровождается их связыванием в молекулы. В условиях, когда тепловым развалом молекул можно пренебречь, и для времен, достаточно больших, чтобы установилось равновесие по реакции связывания водорода в комплексы с примесными атомами ( $8\pi r_H D_H H_0 t \gg 1$ ), образование молекул становится основным процессом, формирующим в кристалле вблизи его поверхности стационарный профиль атомарного водорода [1]:

$$H(x) = \frac{H_0}{(1 + x/x_0)^2}, \quad (1)$$

где

$$x_0 = (3/8\pi r_H H_0)^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь  $H_0$  — концентрация атомарного водорода в кристалле у его поверхности,  $r_H$  — радиус захвата для реакции образования молекул водорода в кристалле,  $D_H$  — коэффициент диффузии атомарного водорода,  $t$  — время диффузии.

В этом случае приповерхностный подъем масс-спектрального профиля водорода (дейтерия)  $H_{\text{хим}}(x, t)$ , обусловленный молекулами, описывается выражением

$$H_{\text{хим}}(x, t) = 2 \int_0^t 4\pi r_H 2D_H H(x)^2 dt = \frac{16\pi r_H H_0^2 D_H t}{(1 + x/x_0)^4}. \quad (3)$$

Это выражение использовано здесь как для подтверждения самого факта образования молекул водорода в GaAs *n*-типа, так и для оценки коэффициента диффузии водорода в этом материале.

На рис. 1 представлены профили дейтерия, полученные в работе [2] методом масс-спектроскопии вторичных ионов (МСВИ) на низкоомных ( $n=1.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) образцах GaAs, легированных Sn, после 15-минутной термообработки в плазменном разряде при температурах 360 и 390 °С. Как следует из формулы (3), для  $x \gg x_0$

$$H_{\text{хим}}(x, t) = \frac{9D_H t}{4\pi r_H x^4}. \quad (4)$$

Из рисунка видно, что зависимости  $H_{\text{хим}}$  от  $x$ , построенные в двойном логарифмическом масштабе, обнаруживают наклон, с высокой точностью равный — 4. Эти зависимости дают  $9D_H t/4\pi r_H = 6.2$  при 360 °С и  $9D_H t/4\pi r_H = 2.5$  при 390 °С.