

СМЕЩЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК ФОСФОРА В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ

Смирнов И. Н., Бахтиярова М. В., Филатова Е. О.

Процесс легирования полупроводниковых материалов состоит из нескольких этапов, в ходе которых атомы примеси занимают положения, различающиеся симметрией окружения и характером химической связи. Природа этих различий связана как с особенностями технологии (локализация примеси в кристаллической матрице или в аморфном маскирующем покрытии), так и с определенными свойствами кристаллических объектов (состояния внедрения и замещения) [1, 2]. В обоих случаях происходит перестройка электронных оболочек примесных атомов, обуславливающая сдвиг соответствующих спектральных линий.

В настоящей работе осуществлена экспериментальная оценка сдвига K -линии фосфора в кремнии и окисле в зависимости от способа введения легирующей добавки.

Образцы для исследования представляли собой плоские полированные пластины, вырезанные из бездислокационного монокристалла кремния параллельно плоскости (111). Анализируемые объекты состояли из двух групп: 1) монокристаллы, в поверхностную область которых методами высокотемпературной диффузии и ионного легирования были введены атомы фосфора в концентрации, близкой к пределу растворимости (10^{21} см⁻³); 2) аморфные пленки фосфоросиликатного стекла (ФСС) и окисла кремния, легированного фосфором.

Реперной точкой для отсчета величины смещения K_{α} -линии фосфора в кремнии, окисле и ФСС служило положение K_{α} -линии порошка красного фосфора ($P_{\text{кр}}$), соответствующее 2013.60 эВ [3].

Диффузия фосфора проведена при температуре от 950 до 1050 °С. Поверхностное сопротивление R_s после диффузии составляло 4—7 Ом/□. Ионное внедрение осуществлено при комнатной температуре с энергией налетающих ионов $E=100$ кэВ в условиях, препятствующих каналированию бомбардирующих частиц. Дозы облучения Φ для различных образцов составляли от $2 \cdot 10^{15}$ до $3 \cdot 10^{16}$ см⁻².

Слой ФСС толщиной 0.26 мкм формировали термообработкой пленкообразующего раствора, наносимого на поверхность монокристаллов кремния. Содержание фосфорного ангидрида P_2O_5 в силикатном стекле составляло 30 %. Диффузию фосфора в кремний при этом не проводили, и кремний под слоем ФСС оставался нелегированным.

«Имплантированный» слой окисла SiO_2 -1 толщиной 0.38 мкм был выращен при температуре 1050 °С и подвергнут бомбардировке ионами фосфора ($E=100$ кэВ, $\Phi=2 \cdot 10^{16}$ см⁻²). Поскольку средний проецированный пробег ионов такой энергии не превышает 0.2 мкм [2], имплантированный фосфор остался в слое окисла, не достигнув поверхности кремния.

В случае SiO_2 -2 легирование окисла кремния фосфором проводили из газовой фазы в потоке кислорода при низкотемпературном (450 °С) выращивании окисной пленки, толщина которой составляла 0.6—0.9 мкм.

Измерение энергетического положения K_{α} -линии фосфора проводили на рентгеновском микроанализаторе MS-46. Схема фокусировки спектрометра и характеристики кристалла-анализатора (пентаэритрит), разлагающего излучение в спектр, приведены в [4].

Рентгеновское излучение анализируемых объектов возбуждали непрерывным потоком электронов с энергией от 6 до 12 кэВ, сфокусированным электромагнитными линзами до диаметра $2 \div 3$ мкм или дефокусированным (диаметром от 10 до 20 мкм). Ток электронного зонда составлял $(1 \div 2) \cdot 10^{-7}$ А.

Энергия K_{α} -дублета, возникающего в результате $2p \rightarrow 1s$ перехода, представляет собой разность энергий, участвующих в переходе уровней,

$$E_{K_{\alpha}} = E_{1s} - E_{2p}.$$

Наблюдаемый сдвиг K_{α} -дублета при изменениях электронной структуры атома в положениях a и b равен

$$\Delta E_{K_{\alpha}} = (E_{1s} - E_{2p})_a - (E_{1s} - E_{2p})_b = \Delta E_{1s} - \Delta E_{2p}.$$

Основные результаты работы представлены в таблице. Отрицательная величина сдвига K -линии фосфора в кремнии свидетельствует о сдвигании электронного облака от атомов кремния к атому фосфора. Наблюдаемый сдвиг на 0.09 эВ между «диффузионным» и «имплантированным» фосфором в кремнии отражает существенные изменения в окружении примесных атомов в результате ионного легирования. Согласно [5], бомбардировка кремния ионами фосфора приводит к образованию пространственно разделенных областей, обогащенных радиационными дефектами различного типа. Поскольку зондирующий пучок электронов проникает в кремний на глубину, существенно превышающую толщину имплантированного слоя, экспериментальные данные представляют собой усреднение по целому набору неупорядоченных кристаллографических конфигураций с участием атомов фосфора.

Уменьшение энергии K_{α} -перехода при бомбардировке кремния ионами фосфора (по сравнению с диффузионным способом введения примеси) указывает на некоторое сжатие электронных оболочек к ядру атома фосфора.

Положения фосфора в монокристаллах кремния и в окисле принципиально различаются характером химической связи, поэтому значения $\Delta E_{K_{\alpha}}$ в окисле и ФСС положительны (см. таблицу).

Величина сдвига K_{α} -линии фосфора ($\Delta E_{K_{\alpha}}$) по отношению к ее положению для красного фосфора

Состояния фосфора (P)	Величина сдвига ($\Delta E_{K_{\alpha}}$, эВ)
Фосфорный ангидрид (P_2O_5 , ФСС)	0.82
Фосфор в окисле (SiO_2-2)	0.80
Фосфор в окисле (SiO_2-1 , имплантация)	0.16
Фосфор в кремнии (диффузия)	-0.12
Фосфор в кремнии (имплантация)	-0.21

Примечание. Погрешность измерений составляет 0.02 эВ.

В ФСС и SiO_2-2 атомы фосфора образуют химическое соединение с кислородом, формируя фосфорный ангидрид P_2O_5 . Приведенные в таблице значения 0.82 эВ для ФСС и 0.80 эВ для SiO_2-2 хорошо совпадают со значением 0.86 эВ, полученным в [6] флуоресцентным методом для фосфорного ангидрида. Смещение на 0.37 эВ K -линии фосфора в имплантированном окисле SiO_2-1 от имплантированного кремния в направлении к фосфорному ангидриду указывает на то, что в имплантированном окисле существует заметная тенденция к образованию связей P—O, сходных со связями в P_2O_5 или идентичных им.

Примененная методика [7] позволяет анализировать электронную структуру примесных атомов и проводить прямой контроль процессов введения и отжига примеси в полупроводниковых материалах при изготовлении изделий микроэлектроники.

Л и т е р а т у р а

- [1] Смирнов И. Н. Исследование деформации в монокристаллах кремния после ионного внедрения. — Электрон. техн., сер. 3, микроэлектрон., 1975, в. 4 (58), с. 120—122.
- [2] Технология СВИС, т. 1 / Под ред. С. Зи. М., 1986. 404 с.
- [3] Домашевская Э. П., Маршакова Л. Н., Терехов В. А., Угай Я. А., Фарберович О. В. Строение валентных полос фосфидов и арсенидов кремния. — В кн.: Химическая связь в кристаллах и их физические свойства. Минск, 1976, т. 1, с. 84—92.
- [4] Боровский И. Б. Рентгеновский микроанализ. — В кн.: Локальные методы анализа материалов. М., 1973, с. 109—238.
- [5] Филагова Е. О., Смирнов И. Н., Виноградов А. С. Распределение радиационных нарушений при бомбардировке кремния ионами фосфора. — ДАН СССР, 1984, т. 275, в. 1, с. 87—90.

- [6] Takahashi Y. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, N 1, p. 4—7.
 [7] Смирнов И. Н., Бахтиярова М. В. Изменения электронной структуры атомов фтора в монокристаллах кремния. — ДАН СССР, 1987, т. 294, в. 3, с. 607—610.

Получено 23.01.1987
 Принято к печати 30.09.1987

ФТП, том 22, вып. 2, 1988

ВЛИЯНИЕ РЕАКТОРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПРИМЕСНОГО ГЕРМАНИЯ

Довбыш Л. Е., Попко В. И., Романов О. Г.,
 Цмоць В. М., Шубак М. И.

При исследовании радиационных дефектов (РД) в полупроводниках обычно используют ЭПР, ИК спектроскопию, измерения коэффициента Холла и проводимости. Наиболее информативным методом является ЭПР, однако при исследовании германия он малоприменим из-за присутствия парамагнитных ядер изотопа ^{71}Ge . В данной работе предпринята попытка для исследования РД в германии применить измерения коэффициента Холла, проводимости и магнитной восприимчивости (МВ).

Для исследования были взяты три серии монокристаллов Ge с различными концентрациями ртути (Hg) и сурьмы (Sb). Концентрации атомов ртути (N_{Hg}) и сурьмы (N_{Sb}) для каждой серии кристаллов приведены в таблице. Прово-

Серия	№ образца	Концентрация ртути N_{Hg} , см^{-3}	Концентрация сурьмы N_{Sb} , см^{-3}	Поток Φ , н/см 2	$\chi \cdot 10^8$, $\text{см}^3/\text{г}$	После отжига при комнатной температуре (6 месяцев) $\chi \cdot 10^8$, $\text{см}^3/\text{г}$	После отжига при $T = 80^\circ\text{C}$ $\chi \cdot 10^8$, $\text{см}^3/\text{г}$
1	1	$1.5 \cdot 10^{14}$	$1.5 \cdot 10^{13}$	—	—10.1	—10.1	—10.1
	2			$6 \cdot 10^{13}$	—10.1	—10.0	—10.0
	3			$(3 \div 3.5) \cdot 10^{14}$	—10.1	—10.1	—10.1
	4			10^{15}	—10.1	—10.1	—10.1
2	5	$2.5 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{13}$	—	—10.0	—10.1	—10.0
	6			$(3 \div 3.5) \cdot 10^{14}$	—9.9	—10.1	—10.1
	7			10^{15}	—9.7	—10.0	—10.1
	8			$(2.5 \div 3) \cdot 10^{15}$	—9.7	—10.1	—10.1
3	9	10^{16}	$3 \cdot 10^{13}$	—	—10.1	—10.1	—10.1
	10			$6 \cdot 10^{13}$	—9.1	—9.5	—10.0
	11			$(3 \div 3.5) \cdot 10^{14}$	—9.3	—9.6	—10.1
	12			10^{15}	—9.3	—9.6	—10.1
	13			$(2.5 \div 3) \cdot 10^{15}$	—9.2	—9.6	—10.1

димность и коэффициент Холла измерялись при температуре от 4.2 до 300 К. Магнитная восприимчивость измерялась методом Фарадея в магнитных полях от 0.3 до 4.0 кЭ и в температурном интервале $77 \div 300$ К. Максимальная погрешность измерения МВ не превышала 1%. Кристаллы облучались нейтронами реактора при 295 К. Измерения проводимости и коэффициента Холла проводились через 1—2 суток после облучения кристаллов, а МВ — через 2—3 недели.

На рисунке показаны температурные зависимости концентрации дырок для кристаллов серии 1 ($N_{\text{Hg}} = 5 \cdot 10^{14}$, $N_{\text{Sb}} = 1.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$) в исходном состоянии и после облучения. Из приведенных кривых следует, что для исходных кристаллов, т. е. до их облучения, увеличение концентрации дырок в области примес-