

02;05;06

Низкотемпературная диффузия золота в германии под воздействием атомарного водорода

© В.М. Матюшин

Запорожский государственный технический университет,
330063 Запорожье, Украина

(Поступило в Редакцию 3 апреля 1998 г.)

Исследуется диффузия золота в германии под воздействием энергии, выделяющейся при рекомбинации атомов водорода в молекулы. Кристаллы германия *n*-типа с пленками золота ($d = 1 \cdot 10^{-7}$ м) подвергались воздействию атомарного водорода в течение различного времени (до 10^4 с) при температурах, близких к комнатной. Диффузия золота в германии исследовалась методом лазерной масс-спектрометрии, а также путем измерения поверхностного сопротивления, времени жизни неосновных носителей заряда и спектров пропускания в ИК области. Предложены механизмы стимулирования гетеродиффузии и сопутствующих процессов.

Введение

При проведении высокотемпературных процессов диффузии в полупроводниковых кристаллах, необходимых для введения электрически активных и рекомбинационных примесей с рассчитанной концентрацией на заданную глубину, возникает большое количество негативных явлений, таких как перераспределение уже введенной примеси, возникновение и рост паразитных пленок, возникновение значительных механических напряжений на гетерогранице и многие другие. Поэтому возникает проблема оптимизации режимов проведения гетеродиффузии в плане уменьшения температуры процесса, не увеличивая при этом время его проведения.

Для резкого уменьшения общей температуры в технологической системе целесообразно использовать локальное стимулирование примесей в полупроводниках. Для этой цели эффективным представляется ускорение гетеродиффузии под воздействием атомарного водорода. При рекомбинации атомов водорода в молекулы выделяется сравнительно большая энергия (4.5 eV на один акт рекомбинации) [1], которая в случае ее передачи поверхностному примесному атому может стимулировать гетеродиффузионные процессы в приповерхностных и объемных областях полупроводниковых кристаллов.

В работах [2,3] исследовалась низкотемпературная диффузия меди и никеля в германии под воздействием атомарного водорода. Однако больший практический интерес представляет диффузия атомов золота, так как золото является более эффективной рекомбинационной примесью в германии.

Методика исследования

В качестве материала подложки использовался монокристаллический германий *n*-типа с $\rho = 1.5 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{м}$, плотностью дислокаций 10^6 м^{-2} , с ориентацией поверхности в направлении (111). Пластины травились в смеси (40% HF, 20% HNO₃, 40% H₂O с добавлением AgNO₃) с

целью удаления нарушенного слоя, а затем подвергались ультразвуковой очистке.

Пленки золота наносились методом термического испарения в вакууме. При нанесении пленок температура подложек составляла порядка 400 К, поэтому заметной диффузии золота в германии при этом не происходило. Толщина пленок контролировалась на рентгеновском микроанализаторе MAP-2 и составляла $1-1.2 \cdot 10^{-7}$ м. Состояние поверхности образцов контролировалось измерением поверхностного сопротивления R_s четырехзондовым методом, а также с помощью микроскопа МИМ-7 с 500-кратным увеличением.

Атомарный водород получался путем диссоциации молекул водорода в плазме, образуемой ВЧ разрядом. Молекулярный водород выделялся из раствора 20%-ного КОН и дистиллированной воды путем электролиза. Далее водород проходил через форбаллон для улавливания капель КОН, осушительную колонку (заполненную гранулированной щелочью КОН) и поступал в рабочую камеру. Концентрация атомарного водорода в рабочей камере измерялась калориметрическим методом [4], а также методом электродного парамагнитного резонанса (ЭПР) и достигала $5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ при давлении в системе 15–20 Па.

Образцы помещались на держатель из алюминия, удаленный на расстояние 0.25 м от области разряда, что позволяло исключить попадание радикалов гидроксила и ионов H⁺ на образец [4]. Температура образцов измерялась хромель-копелевой термопарой, закрепленной на их поверхности. Образцы нагревались только за счет выделяющейся при рекомбинации энергии, и их температура не превышала 330 К.

Распределение концентрации золота 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 и регистрацией ионов на ионо-чувствительном материале. Концентрация золота

определялась по оптической плотности, соответствующей линии в спектре масс.

Изучение влияния атомов золота на время жизни неосновных носителей заряда проводилось методом модуляции точечным контактом [5]. Измерялись также спектры пропускания образцов в ИК диапазоне на спектрометре ИКС-21.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Под воздействием энергии, выделяющейся при адсорбции атомов водорода на поверхности золота (2–2.5 eV) и их последующей рекомбинации (1.5–2 eV), пленки распылялись и утончались. Соответственно увеличивалось R_s образцов, которое в случае полного удаления пленок становилось равным R_s исходного германия. Так как золото не имеет летучих соединений с водородом, механизм распыления представляется чисто физическим за счет передачи поверхностному атому энергии, достаточной для отрыва его от пленки и импульса, направленного от поверхности кристалла в газовую фазу.

На стадии обработки в водороде, когда пленки Au сплошные, золото в германии не обнаруживалось. И только при достижении критической толщины ($d \sim 5 \cdot 10^{-8}$ м), когда в пленке появлялись разрывы, начиналось внедрение атомов золота в приповерхностные слои германия и их последующая диффузия в объеме.

Распределение концентрации золота в германии после обработки в атомарном водороде различное время показано на рис. 1. Кривая 1 получена от образца

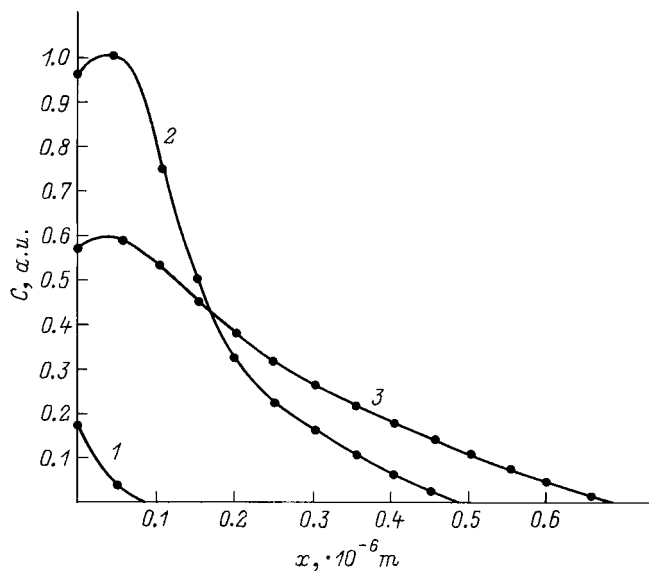


Рис. 1. Распределение концентрации Au в Ge после обработки образцов в атомарном водороде различное время: 1 — необработанный образец Ge с пленкой Au; 2 — образец Ge с пленкой Au, обработанный в Н 1800 с; 3 — образец Ge с пленкой Au, обработанный в Н 3600 с.

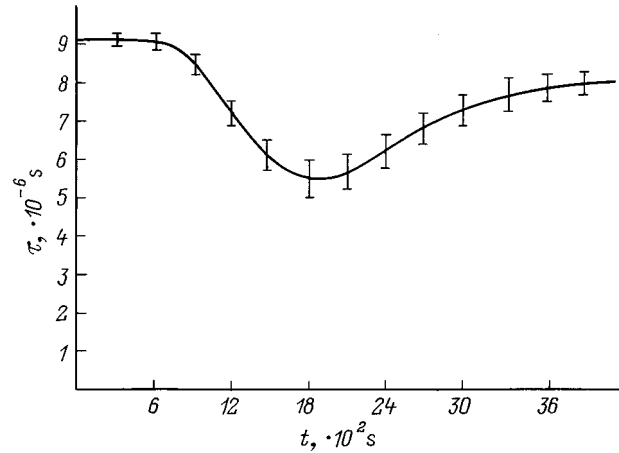


Рис. 2. Изменение времени жизни неосновных носителей заряда Ge с пленкой Au в зависимости от времени обработки в атомарном водороде.

германия, на который напылялась пленка золота, а затем травилась в смеси HCl и HNO₃ в соотношении 3:1 (царская водка). Как видно из этой кривой, при напылении пленок заметной диффузии золота в германий не происходит. При обработке в атомарном водороде в течение 1800 с происходило значительное проникновение атомов из пленки в объем германия (кривая 2 на рис. 1). На этой стадии воздействия наблюдалась максимальная концентрация золота в приповерхностных слоях германия. При дальнейшей обработке слои германия, легированные золотом, распылялись и концентрация золота в приповерхностных слоях уменьшалась. Однако при этом происходило увеличение концентрации золота в более глубоких слоях вследствие разгонки Au в объеме Ge (кривая 3 на рис. 1). Длительная обработка в Н ($t > 10^4$ с) приводила к полному распылению слоев Ge, легированных Au, и атомов золота в германии не обнаруживалось.

Изучение свойств кристаллов Ge, легированных Au, проводилось путем измерения времени жизни неосновных носителей заряда (τ). Как известно, введение золота в германий ускоряет рекомбинацию электронов и дырок и сокращает τ в случае, если атомы Au находятся в узлах решетки [6]. Измерение τ в зависимости от времени обработки в Н показано на рис. 2. Как видно, на начальном этапе τ не изменяется, так как происходит только распыление пленки. При дальнейшей обработке наблюдается уменьшение τ вследствие загонки Au в Ge. Последующая обработка приводила к практически полному восстановлению τ до исходного значения.

Для исключения влияния на τ атомов водорода, адсорбированных на поверхности или продифундировавшихся в объем, проводился отжиг контрольных образцов. Образцы прогревались при температуре 423 К в течение 7200 с. Значения τ при этом не менялись. Это подтверждает факт, что изменение τ в образцах связано только с введением золота в германий под воздействием Н.

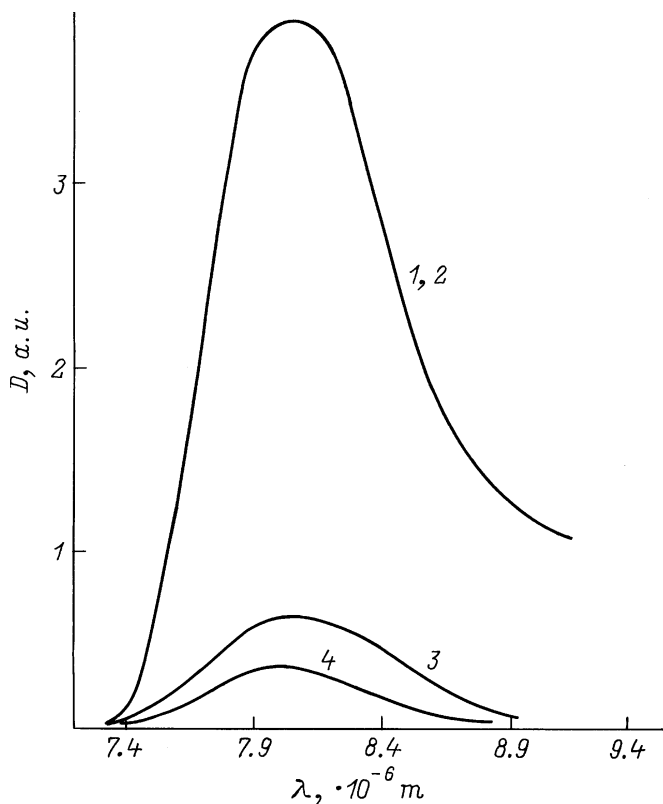


Рис. 3. Спектры пропускания образцов Ge с пленкой Au: 1 — исходный образец Ge; 2 — образец Ge после снятия Au в царской водке; 3 — образец Ge с пленкой Au, обработанный в H 1800 s (остатки Au сняты в царской водке); 4 — образец Ge с пленкой Au.

Изменение спектров пропускания показало значительное поглощение в области длин волн $7.3\text{--}10 \cdot 10^{-6}$ м от образцов Ge с пленками Au, обработанными в атомарном водороде, тогда как исходный германий, а также образцы Ge, с которых пленка Au стравливалась в царской водке, в этой области ИК спектра прозрачны (рис. 3). Пик области поглощения соответствует энергии 0.2 eV, что совпадает с одним из энергетических уровней, создаваемых атомом золота вблизи дна валентной зоны в случае, когда атом Au находится в узле кристаллической решетки Ge [6].

Обоснованным представляется двухстадийный механизм введения золота в германий под воздействием H, который состоит из загонки атомов Au в приповерхностные слои и дальнейшей диффузии в объеме Ge. Загонка атомов Au происходит непосредственно под воздействием выделяющейся энергии. Время выделения энергии химического взаимодействия атомов водорода порядка 10^{-10} s (время обменного взаимодействия), поэтому процесс выделения и диссипация энергии укладывается в представление о Θ -вспышке [6]. Поскольку температура в области Θ -вспышки достаточно велика — порядка температуры плавления, то возрастает роль дефектообразования и многофононных механизмов рассеяния.

Образование дефектов и фононные процессы способствуют внедрению поверхностных атомов Au в приповерхностные слои. Оценка длины свободного пробега для продольных L_{\parallel} и поперечных L_{\perp} фононов [7,8] показала, что $L_{\parallel} \gg L_{\perp}$ и $L_{\parallel} \sim 10^{-8}$ м, т.е. глубина активной зоны, где наиболее эффективно протекают фононные процессы, стимулированные H, соизмерима с глубиной максимума концентрации на средней стадии процесса водородной активации (кривая 2 на рис. 1).

Атомы золота, вышедшие из активной зоны, далее диффундируют в объеме Ge. Вычисление коэффициента диффузии производилось в приближении диффузии в полуограниченный кристалл с нулевой начальной концентрацией через поверхность, на которой поддерживается постоянная концентрация примеси. Этим условиям наиболее соответствует кривая 2 на рис. 1. Коэффициент диффузии, вычисленный из этой кривой, порядка $3 \cdot 10^{-17}$ м²/с. Из сопоставления коэффициентов диффузии Au в Ge по междоузельному D_M и вакансионному D_V механизмам [9,10], равным при температуре экспериментов ($T = 330$ К) соответственно $D_M = 8.2 \cdot 10^{-20}$ м²/с, $D_V = 1.4 \cdot 10^{-40}$ м²/с, можно сделать вывод, что атомы Au в случае стимулирования под воздействием H диффундируют в объеме преимущественно по междоузельному механизму. В обычных условиях этот механизм реализуется только при высоких температурах ($T > 1000$ К), вследствие того что равновесие между золотом в узлах Au_I и междоузлиях Au_I



только при высоких температурах сдвигается влево. В случае воздействия атомарным водородом концентрация Au_I велика даже при $T = 330$ К за счет загонки золота в междоузлия в активной зоне. Однако при низких температурах, близких к комнатной, Au_I при встрече с вакансией локализуется в узле решетки, что подтверждают измерения τ (рис. 2) и спектры пропускания (рис. 3).

Выводы

Таким образом, под воздействием атомарного водорода эффективно стимулируется диффузия Au в Ge при температурах, близких к комнатной. Введение золота в германий состоит из загонки атомов Au в приповерхностные слои Ge на глубину порядка 10^{-8} м, где протекают процессы дефектообразования и многофононные механизмы рассеяния выделяющейся энергии, и дальнейшей диффузии Au в объеме кристаллов преимущественно по междоузельному механизму. Однако значительная часть атомов золота при взаимодействии с вакансиями локализуется в узлах решетки Ge.

Возможно эффективное использование низкотемпературной гетеродиффузии под воздействием H в электронной технологии для введения рекомбинационной примеси в полупроводниковые кристаллы.

Список литературы

- [1] *Лавренко В.А.* Рекомбинация атомов водорода на поверхности твердых тел. Киев.; Наукова думка, 1973. 204 с.
- [2] *Matyushin V.M., Shapovalov V.P., Koshman A.R.* // Int. J. Hydrogen Energy. 1997. Vol. 22. N 2/3. P. 259–261.
- [3] *Матюшин В.М., Лиценко В.И., Горбань А.Н.* // УФЖ. 1987. Т. 32. № 9. С. 1407–1411.
- [4] *Соколов В.А., Горбань А.Н.* Люминесценция и адсорбция. М.: Наука, 1969. 187 с.
- [5] *Павлов Л.П.* Методы определения основных параметров полупроводниковых материалов. М.: Высшая школа, 1975. 206 с.
- [6] *Болтакс Б.И.* Диффузия в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1961. 462 с.
- [7] *Могилевский Б.М., Чудновский А.Ф.* Теплопроводность полупроводников. М.: Наука, 1972. 536 с.
- [8] *Classbrenner C.I., Sluck G.A.* // Phys. Rev. 1964. Vol. 134. N 4. P. 1058–1069.
- [9] Атомная диффузия в полупроводниках / Под ред. Д. Шоу. М.: Мир, 1975. 686 с.
- [10] *Dunlap W.C.* // Phys. Rev. 1955. Vol. 97. N 3. P. 614–618.