

06.5

Структурное совершенство и состав легированных галлием термомиграционных слоев кремния

© А.А. Ломов¹, Б.М. Середин², С.Ю. Мартюшов³, А.Н. Заиченко², С.Г. Симакин⁴, И.Л. Шульпина⁵¹ Физико-технологический институт им. К.А. Валиева, Москва, Россия² Южно-Российский государственный политехнический институт (НПИ) им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия³ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Троицк, Москва, Россия⁴ Ярославский филиал физико-технологического института им. К.А. Валиева, Ярославль, Россия⁵ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lomov@ftian.ru

Поступило в Редакцию 13 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 13 декабря 2019 г.

Принято к публикации 17 декабря 2019 г.

Предложена методика формирования толстых сильно легированных галлием термомиграционных слоев кремния для перспективных приборов силовой электроники. Совершенство структуры и состав слоев в зависимости от температуры их формирования исследованы методами рентгеновской топографии, кривых дифракционного отражения и вторично-ионной масс-спектрометрии. Установлено, что формируемые слои являются монокристаллическими и не содержат на границе с кремниевой подложкой дислокаций несоответствия. Показано, что величину концентрации галлия в слоях можно менять в диапазоне $(1.6-4.8) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, что выше, чем при легировании кремния алюминием.

Ключевые слова: термомиграция, кремний, галлий, дислокации, рентген, дифракция, вторичная ионная масс-спектрометрия.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.06.49161.18153

Метод термомиграции (ThM) жидких зон, иначе называемый методом зонной плавки в поле температурного градиента, может быть использован для наращивания сильнолегированных слоев на поверхности полупроводниковых кристаллов [1]. Такие слои толщиной в сотни микрометров востребованы для получения силовых приборов на токи выше 1000 А с низким прямым падением напряжения [2]. В последние годы интерес к этому методу обусловлен возможностями его применения для формирования приборов и структур фотовольтаики, микро- и наномеханики, биологических сенсоров [3,4].

Процесс ThM основан на перекристаллизации кристалла при движении сквозь него зоны растворителя в направлении источника тепла. Наиболее технологически удобной лигатурой для кремния при ThM является алюминий, позволяющий достичь в слоях кремния концентрации акцепторов в диапазоне $(1-2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Для ряда приложений актуальным является получение слоев с более высокой концентрацией примеси [5]. Это может быть осуществлено за счет использования в качестве лигатуры атомов галлия. Однако комнатная температура плавления галлия затрудняет его использование в процессе термомиграции.

Настоящая работа посвящена отработке режимов легирования галлием кремниевых термомиграционных слоев Si(Ga), а также изучению их реальной структуры и состава в зависимости от параметров ThM-процесса. Характеризация образцов проводилась с использованием методов рентгеновской проекционной топографии,

двухкристалльных кривых отражения и вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС).

Образцы термомиграционных слоев Si(Ga) были получены на подложках Si(111) (удельное сопротивление $10-40 \Omega \cdot \text{cm}$, диаметр 76 mm, толщина $500 \mu\text{m}$) *n*- и *p*-типа проводимости. Концентрация оптически активного кислорода и углерода в кремнии была ниже 10^{18} и 10^{17} cm^{-3} соответственно. Поверхность пластин шлифовалась порошком M14 (F600) и отмывалась по стандартным методикам.

На рис. 1 показаны схема проведения ThM-процесса (а) и его основные экспериментальные зависимости (б). Для формирования слоев Si(Ga) были использованы две пластины кремния: подложка и источник (рис. 1, а). Жидкие зоны формировались втягиванием расплавленного Ga в плоский капилляр, образованный щелью *l* между двумя пластинами. Наращиваемый на подложке легированный слой формировался из расплава Ga-Si при перекристаллизации подтравленного источника. Ширина капилляра *l* варьировалась в пределах 5–50 μm за счет трех сформированных травлением выступов на периферии источника. Заполнение капиллярной щели галлием и процесс движения расплава Ga-Si через источник осуществлялись в вакуумной установке с резистивным нагревом. При отработке стабильных режимов ThM были определены минимальная толщина капилляра $l_F = 5 \mu\text{m}$ и пороговая температура $T_F = 1200 \text{ K}$ процесса заполнения капилляра. Градиент температуры составлял $G \sim 50 \text{ K/cm}$ и варьировался введением экрана. Оптимальная скорость подъема тем-

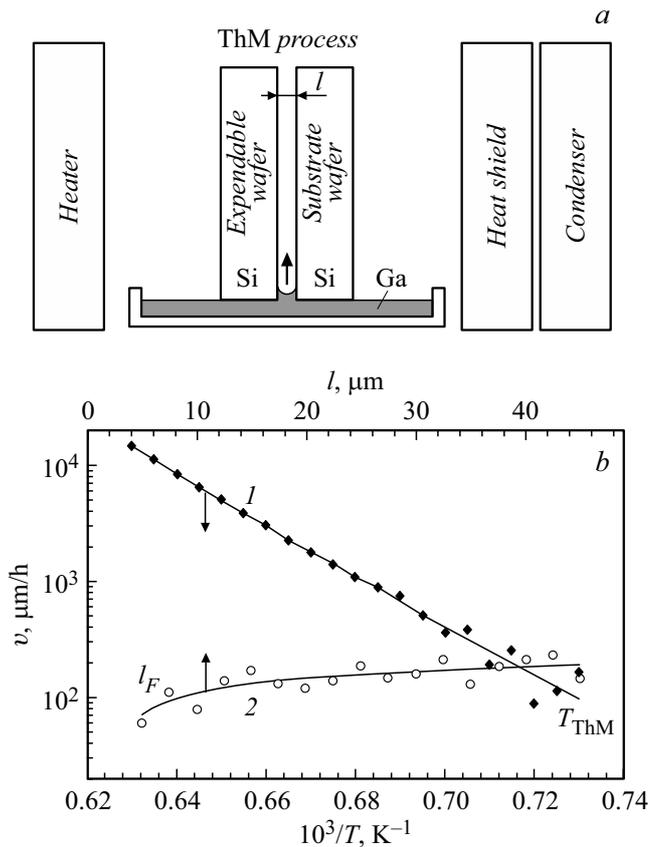


Рис. 1. *a* — схема формирования ThM-слоев. *b* — экспериментальные зависимости скорости v движения зоны расплава от температуры T (при $l = 40 \mu\text{m}$, $G = 50 \text{ K/cm}$) (1) и от ширины капилляра l (при 1400 К) (2).

пературы пластин от комнатной до рабочей $T_{\text{ThM}} > T_F$ составляет 30 K/min. Толщина слоев h_{ThM} задавалась временем и скоростью v термомиграции, определенной методом термических импульсов [1].

Зависимости скорости v движения галлиевых жидких зон в кремнии от температуры образца и ширины капилляра показаны на рис. 1, *b*. Видно (кривая 1), что скорость процесса экспоненциально зависит от температуры при превышении ее „стартового“ значения $T_{\text{ThM}} \sim 1300 \text{ K}$. При температуре образца ниже T_{ThM} движения жидкой зоны расплава практически не происходит. Другая особенность движения зоны связана с нелинейной зависимостью ее скорости от ширины капилляра. Из зависимости $v(l)$ (кривая 2) видно, что при постоянной температуре с увеличением ширины капилляра l в диапазоне 5–30 μm скорость v растет и сохраняет свое значение только при $l > 35 \mu\text{m}$.

Исследования структурного совершенства и состава выращенных слоев Si(Ga)/Si(111) были выполнены на образцах #G1, #G2 и #G3, полученных при температурах 1400, 1500 и 1600 К соответственно. Для проведения структурных и спектрометрических исследований слои Si(Ga) утонялись посредством шлифования и поли-

рующего химического травления. На рис. 2 показаны двухкристальные кривые дифракционного отражения в геометрии Брэгга от исследуемых образцов при использовании медного излучения, 333 отражения и плоского монохроматора Si(333). Видно, что на всех кривых наблюдается два основных максимума, соответствующих отражению от подложки кремния при $\Delta\vartheta = \vartheta - \vartheta_B = 0$ (ϑ_B — угол Брэгга) и от легированного галлием слоя со стороны меньших углов. Структурное совершенство образцов может быть оценено по полуширинам (FWHM) соответствующих дифракционных максимумов. Полуширины максимумов как от подложки кремния, так и от легированного галлием слоя увеличиваются для образцов, полученных при более высокой температуре. Например, FWHM максимума от подложки Si(111) образца #G1 (кривая 1) равна 4'', что практически соответствует величине FWHM = 3.3'' от исходного кремния. А для образца #G3 (кривая 3) ширина максимума увеличивается в ~ 3 раза. Этот результат показывает, что в зависимости от температуры роста слои содержат разное количество структурных дефектов, в частности малоугловых границ, приводящих к мозаичности. Мозаичность образцов обусловлена появлением дислокаций, вызванных релаксацией локализованных термических напряжений. Известно [6], что интенсивное пластическое течение кремния начинается при $T > 1200 \text{ K}$. Для процесса термомиграции градиенты температур выбираются равными $G = 50\text{--}100 \text{ K/cm}$. Возникающие в пластинах термические напряжения $\sigma = \alpha EG$ (где α — коэффициент теплового расширения, E — модуль Юнга) оказываются достаточными для генерации дислокаций. Для визуализации дислокационной структуры в объеме образцов были получены рентгеновские топограммы в геометрии прохождения по методу Ланга как от исходных пластин кремния, так и от полученных образцов. Анализ топограмм от исходных пластин подтвердил отсутствие в них дислокаций.

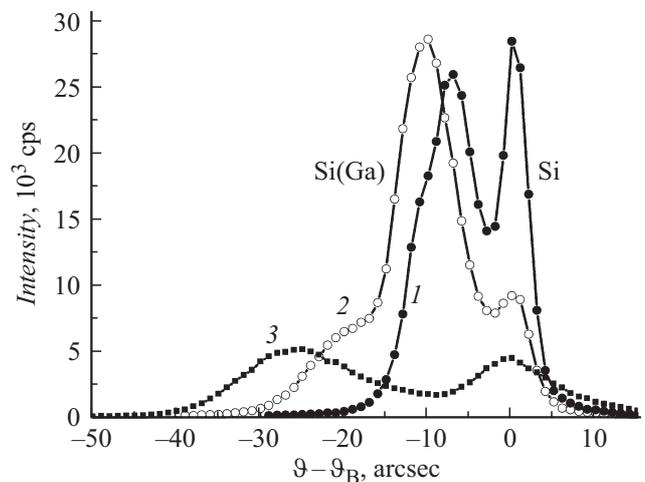


Рис. 2. Кривые дифракционного отражения от термомиграционных слоев Si(Ga)/Si(111), полученных при температурах 1400 (1), 1500 (2), 1600 К (3).

Ростовые и структурные параметры термомиграционных слоев Si(Ga) толщиной h_{ThM} на подложке Si(111)

Образец	Si(111), примесь	T_{ThM} , К	h_{ThM} , μm	$C_{\text{Si}}^{\text{Ga}}$, 10^{19}cm^{-3} (ВИМС)	$\Delta d/d$, 10^{-5}	$C_{\text{Si}}^{\text{Ga*}}$, 10^{19}cm^{-3} (X-ray)
#G1	$\text{P}(2 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3})$	1400	~ 20	1.6(2)	$\langle 4.0 \rangle$	~ 1.6
#G2	$\text{P}(2 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3})$	1500	~ 5	2.5(3)	$\langle 5.7 \rangle$	~ 2.3
#G3	$\text{B}(1 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3})$	1600	~ 40	4–7	12(1)	~ 4.8

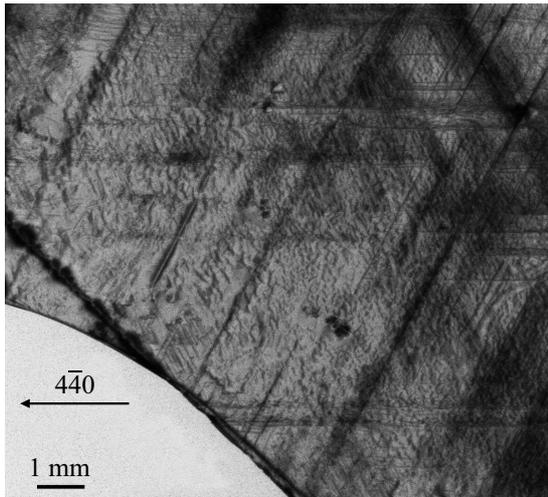


Рис. 3. Рентгеновская топограмма по методу Ланга для образца Si(Ga)/Si (#G2), полученного методом ThM при 1500 К. AgK α_1 -излучение.

На рис. 3 представлена проекционная рентгеновская топограмма образца #G2 при использовании излучения серебряного анода ($\lambda = 0.56 \text{ \AA}$). Параметр съемки $\mu h_{\text{ThM}} = 0.36$, где $\mu = 8 \text{ cm}^{-1}$ — линейный коэффициент фотоэлектрического поглощения. На топограмме присутствует большое количество изображений полос скольжения в направлениях $\langle 110 \rangle$ и отдельных дислокаций между ними. Распределение дислокаций крайне неравномерно. В некоторых областях образца наблюдаются лишь короткие криволинейные дислокации. В полосах плотность дислокаций увеличена, наблюдается тенденция перерождения полос в малоугловые границы. Образование этих дефектов подтверждает релаксацию локализованных термических напряжений, что необходимо учитывать при выборе режимов ThM. В то же время характерных изображений дислокаций несоответствия на топограмме (рис. 3), а также на топограммах образцов #G1 и #G3 не наблюдается. Отсутствие этих дислокаций связано с малым значением относительной деформации $\Delta d/d = -\text{ctg } \vartheta_{\text{B}} \cdot \Delta \vartheta \sim 10^{-5}$ кристаллической решетки слоя Si(Ga) из-за близости величин ковалентных радиусов атомов кремния и галлия [7]. С увеличением температуры ThM деформация слоя Si(Ga) возрастает пропорционально количеству

атомов галлия, вошедших в решетку кремния в позиции замещения.

Для определения состава и величины концентрации галлия в слое Si(Ga) образцов были проведены исследования методом ВИМС. Измерения проводились с помощью зондирования ионами Vi^{3+} с энергией 25 keV в режиме динамической фокусировки пакетов по времени при диаметре зонда на поверхности образца $10 \mu\text{m}$. Концентрация галлия $C_{\text{Si}}^{\text{Ga}}$ (см. таблицу, столбец ВИМС) была определена на основе коэффициентов относительной чувствительности для стандартных образцов.

Результаты ВИМС не показывают различия элементного состава при разной температуре формирования ThM-слоя для исследуемых образцов. Однако кроме основных элементов ^{28}Si , ^{30}Si и ^{69}Ga как вблизи поверхности, так и в глубине слоев были обнаружены атомы ^{115}In . Индий аналогично галлию является элементом III группы и может входить в решетку кремния в позиции замещения. Установлено, что коэффициенты относительной чувствительности для галлия и индия практически равны. Этот факт позволил оценить концентрацию $C_{\text{Si}}^{\text{In}}$ в слоях как 10 at.% от содержания галлия.

Рентгенодифракционные данные о величинах деформации слоев Si(Ga) позволяют оценить концентрацию атомов галлия $C_{\text{Si}}^{\text{Ga*}}$ (см. таблицу, столбец X-ray) в кристаллической решетке в позиции замещения. Расчет концентраций величин $C_{\text{Si}}^{\text{Ga*}}$ был выполнен на основе закона Вегарда в приближении модели [8] упругих деформаций. Учет деформации решетки слоев из-за присутствия атомов индия был выполнен в линейном приближении. Тогда концентрация галлия будет определяться как $C_{\text{Si}}^{\text{Ga*}} = K(\Delta d/d)(1/\beta_{\text{Ga}})$, где $\beta_{\text{In,Ga}} = (1/(3C_{\text{Si}}^{\text{S}}))[(r_{\text{Ga,In}}/r_{\text{Si}})^3 - 1]$, $K \approx 0.695$ [8] для Si(111), $r_{\text{Si}} = 0.117 \text{ nm}$, $r_{\text{Ga}} = 0.126 \text{ nm}$ и $r_{\text{In}} = 0.144 \text{ nm}$ — ковалентные радиусы атомов кремния, галлия и индия соответственно [7].

Таким образом, использование в ThM галлиевых зон позволяет получать толстые монокристаллические слои кремния с более высокой концентрацией акцепторов, чем при легировании кремния алюминием.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН по теме № 0066-2019-0004 и ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН по теме

№ 9-16 0040-2019-0016, а также частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 19-07-00306).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Лозовский В.Н., Лукин Л.С., Попов В.П.* Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
- [2] *Лозовский В.Н., Лукин Л.С., Середин Б.М.* // Изв. вузов. Электромеханика. 2015. № 5(541). С. 54–58.
- [3] *Schmit R.R., Gee J.M.* Emitter wrap-through back contact solar cells on thin silicon wafers. Patent US № 7649141. Date of Patent: 19.01.2010.
- [4] *Eslamiem M., Saghiri M.Z.* // Fluid Dyn. Mater. Process. 2012. V. 8. N 4. P. 353–380.
- [5] *Мнацаканов Т.Т., Левинштейн М.Е., Шуман В.Б., Середин Б.М.* // ФТП. 2017. Т. 51. В. 6. С. 830–834.
- [6] *Концевой Ю.А., Литвинов Ю.М., Фаттахов Э.С.* Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. М.: Радио и связь, 1982. 240 с.
- [7] *Ruukko P.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. N 2. P. 024115 (1–7).
- [8] *Hornstra J., Bartels W.J.* // J. Cryst. Growth. 1978. V. 44. N 5. P. 513–517.