

УДК 621.315.592

О растворимости серы в кремнии

© В.Б. Шуман[¶], А.А. Махова, Ю.А. Астров, А.М. Иванов, А.Н. Лодыгин

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

(Получена 14 февраля 2012 г. Принята к печати 15 февраля 2012 г.)

Анализируются имеющиеся литературные экспериментальные данные о максимально возможной концентрации растворенной в кремнии серы в зависимости от температуры. Полученные нами в последнее время результаты показывают, что значение растворимой в кристаллах кремния серы примерно в 2 раза превышает справочные данные, что согласуется с данными ряда других исследований.

В последнее время наблюдается возвращение интереса к монокристаллическому кремнию, легированному глубокими донорами. Это обусловлено, в частности, потенциальными возможностями таких центров для исследования ряда квантовых эффектов в системе локализованных состояний примеси полупроводника [1]. Поэтому задача управления содержанием глубоких доноров в материале с помощью технологических приемов является актуальной. К донорам, которые характеризуются большим значением глубины основного состояния, относится, в частности, примесь серы.

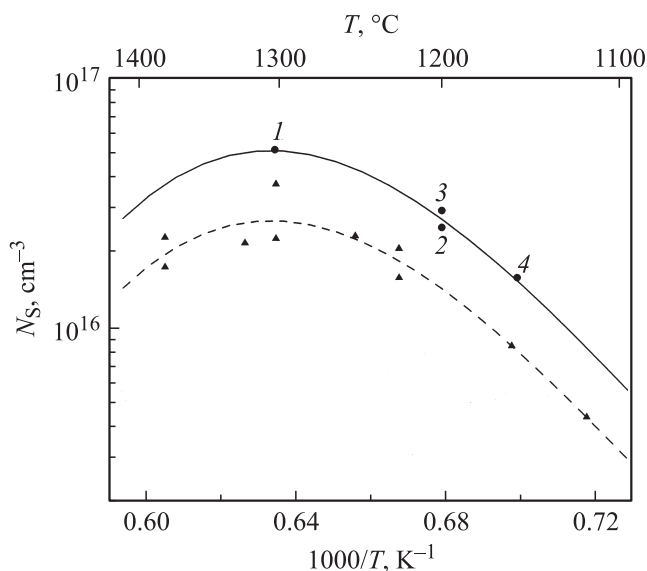
К важным характеристикам примеси серы относится ее растворимость, т.е. предельная концентрация N_S в кристалле и ее зависимость от условий введения элемента. Отметим, что определение полной концентрации указанной примеси в кремнии с помощью электрических измерений имеет свои особенности, обусловленные тем, что сера может находиться в различных состояниях.

Температурная зависимость растворимости серы в кремнии исследована в единственной работе [2], где она вводилась в полупроводник в запаянных кварцевых ампулах путем диффузии из газовой фазы в диапазоне температур 1120–1350°C. В этом интервале температур величина N_S , определенная по эффекту Холла, составляла $4 \cdot 10^{15} - 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. В работе наблюдался ретроградный характер растворимости серы в материале; максимум концентрации достигался при 1300°C (см. данные рисунка). Авторы [2] считали, что сера располагается в узлах решетки в виде одиночных атомов и является двойным донором с энергетическими уровнями $E_c - 0.18 \text{ эВ}$ и $E_c - 0.37 \text{ эВ}$, где E_c — положение дна зоны проводимости.

Однако в более поздних работах [3,4], где сера вводилась также диффузионным способом, было обнаружено, что при N_S выше $\sim 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ основная часть серы в кремнии находится в виде двухатомных „квасимолекул“, которые образованы атомами примеси, расположенными в соседних узлах решетки, и именно эти квазимолекулы являются двойными донорами с указанными выше энергетическими уровнями. Таким образом, следует считать, что для условий опытов работы [2] истинная растворимость серы в кремнии в 2 раза выше оцененной в цитируемой работе.

Дополнительным доказательством этого могут служить результаты, полученные в ряде последующих работ, основной целью которых было исследование коэффициента диффузии и других свойств серы в кремнии. В этих исследованиях определялась также и концентрация серы, — как правило, при какой-то одной температуре. Так, например, в работе [5] при 1159°C получена величина $N_S = 1.57 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что вдвое выше, чем в [2], где $N_S = 0.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при этой же температуре. Эти данные особенно интересны тем, что в [5] концентрация серы определялась по содержанию радиоактивного изотопа ^{35}S , т.е. определялась полная концентрация серы, а не только ее электрически активная компонента.

Примерно такой же результат получен в [6,7]. В [6] после введения серы в кристаллы методом диффузии при 1200°C удельное сопротивление кремния составляло $0.56 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при комнатной температуре. С учетом



Результаты исследований растворимости серы в кремнии от температуры. Пунктирная кривая аппроксимирует данные экспериментов [2] (сплошные треугольники). Точки, помеченные цифрами, получены в работах: 1 — [5], 2 — [6], 3 — [7], 4 — [8]. Соответствующая им зависимость аппроксимирована сплошной кривой.

[¶] E-mail: shumana@mail.ioffe.ru

поправки на неполное опустошение уровня $E_c - 0.18$ эВ за счет процесса $S_2^0 \rightarrow S_2^+ + e$ при $T = 300$ К (температуре измерения) это соответствует концентрации серы $N_S = (2.4 - 2.6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Близкий результат для 1200°C получен нами ранее при давлении паров серы в процессе насыщения кремния примесью выше 1 атм [7], тогда как в [2] для этой же температуры диффузии указано значение $N_S \approx 1.3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. По результатам исследования [8] максимальную растворимость серы при 1300°C можно оценить как $N_S \approx (5 - 6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ — также с поправкой на неполное опустошение состояний молекулярной серы.

В то же время в работе [9] растворимость серы при $T = 1200^\circ\text{C}$ указана равной $2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, т.е. на порядок выше, чем в [6,7]. Таким образом, данные работы [9] существенно отличаются от результатов других исследований и, по-видимому, обусловлены ошибками в методике этой работы.

Обсуждаемые результаты исследований максимального содержания серы в кремнии, которые приведены на рисунке, показывают, что истинная растворимость серы в кремнии — по крайней мере для условий, когда она выше значений $N_S \approx 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, — соответствует сплошной кривой на графике. В соответствии с этими данными значения растворимости примерно вдвое выше величин, которые базируются на результатах измерений [2], и представлены пунктирной кривой. Следует упомянуть, что заниженные значения растворимости серы в кремнии содержатся и в справочных данных (см. [10]).

Отметим в заключение, что информация о максимально возможном содержании серы для данных условий введения примеси важна, в частности, при решении задач управления концентрациями различных глубоких донорных состояний в кристаллах кремния дальнейшими технологическими приемами.

Авторы благодарят Л.М. Порцеля за обсуждение рассматриваемой в статье проблемы. Работа частично поддержана грантом ведущих научных школ НШ-3008.2012.2.

Список литературы

- [1] A.M. Stoneham, A.J. Fisher, P.T. Greenland. *J. Phys. Condens. Matter*, **15**, L447 (2003).
- [2] R.O. Carlson, R.N. Hall, E.M. Pell. *J. Phys. Chem. Sol.*, **8**, 81 (1959).
- [3] E. Janzén, R. Stedman, G. Grossmann, H.G. Grimmeiss. *Phys. Rev. B*, **29**, 1907 (1984).
- [4] S.D. Brotherton, M.J. King, G.J. Parker. *J. Appl. Phys.*, **52**, 4649 (1981).
- [5] F. Rollert, N.A. Stolwijk, H. Mehrer. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 506 (1993).
- [6] N. Sclar. *J. Appl. Phys.*, **52**, 5207 (1981).
- [7] Yu.A. Astrov, L.M. Portsel, A.N. Lodygin, V.B. Shuman. *Semicond. Sci. Technol.*, **26**, 055 021 (2011).
- [8] Н.С. Жданович, Ю.И. Козлов. *ФТП*, **10**, 1846 (1976).
- [9] P. Wagner, C. Holm, R. Oeder, W. Zulehner. *Chalcogens as point defects in silicon. Advances in Sol. St. Phys.*, ed by P. Grosse (Braunschweig, Vieweg, 1984) **3**, 191.
- [10] В.Р. Реньян. *Технология полупроводникового кремния* (М., Металлургия, 1969).

Редактор Л.В. Беляков

Solubility of sulfur in silicon

V.B. Shuman, A.A. Makhova, Yu.A. Astrov, A.M. Ivanov, A.N. Lodygin

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Available literature experimental data in the maximum concentration of dissolved sulfur in silicon as a function of temperature are analyzed. Our recent results show that the values of soluble sulfur in silicon crystals are approximately two times the reference data, which is consistent with the data of a set of other studies.