

УДК 621.315.592

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ АТОМАМИ СКАНДИЯ НА СТРУКТУРУ
ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КРЕМНИЯ**<https://doi.org/10.5281/zenodo.11069468>**Х.С.Далиев****Б.Э.Эгамбердиев****И.Х.Хамиджонов****Ш.Б.Норкулов****У.К. Эруглиев**

^аФилиал ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ» в г.Ташкенте

^бНаучно-исследовательский институт физики полупроводников и микроэлектроники при Национального университета Узбекистана, г.Ташкент

Аннотация: Разработана технология поэтапной низкотемпературной диффузии скандия в кремний, позволяющая создать кластеры примесных атомов, равномерно распределенных по всему объему материала. Показано, что в отличие от образцов, полученных высокотемпературным диффузионным легированием, в образцах полученных по новой технологии отсутствует эрозия поверхности, образование сплавов и силицидов в приповерхностной области. Установлена повышенная термо- и радиационная стойкость образцов кремния содержащих кластеры примесных атомов скандия.

Проведены комплексные (методами меченых атомов, автордиографии, измерения проводимости и эффекта Холла, изотермической релаксации емкости и тока) исследования диффузия, растворимость и электрофизические свойства скандия в кремнии при различных средах отжига и для широкого интервала температур (1100÷1250⁰С). Установлены диффузионные параметры, растворимость и выявлена акцепторная природа исследованной примеси в кремнии, термическая стабильность кремния легированного примесными атомами скандия.

Ключевые слова: скандий, технология, кластер, эрозия, низкотемпературная диффузия, легирование, термостойкость, деградация, диффузия, меченые атомы, автордиография, электропроводность, эффект Холла, изотермическая и токовая релаксация, термическая стабильность кремния.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире активно развивается физика полупроводников, где

пристальное внимание уделяется получению нового типа материала путем формирования на поверхности и в объеме кремния кластеров, изменяющих его фундаментальные параметры. Разработка технологии формирования кластеров примесных атомов, которая позволяет создавать наноразмерные структуры в объеме кристалла с достаточно высокой концентрацией и заданными составом, структурой и физическими параметрами, является одной из основных задач современной микроэлектроники [1-5].

Полупроводниковые материалы с сформированными внутренними структурами, особенно с кластерами примесных атомов представляют большой научный и практический интерес. В таких материалах обнаружен ряд новых физических явлений, вносящих большой вклад в развитие современной микро- и наноэлектроники. В этом плане представляет особый интерес формирование кластеров примесных атомов редкоземельных элементов [6-12].

Актуальность работы связана с существованием ряда нерешенных вопросов с точки зрения разработки технологии формирования кластеров примесных атомов редкоземельных элементов с управляемой структурой и свойствами в решетке кремния, что является одной из актуальных и перспективных задач современной наноэлектроники. Создание кластеров примесных атомов редкоземельных элементов в кремнии позволяет не только управлять фундаментальными параметрами кремния, его магнитными свойствами, но и выявляет ряд новых еще неизвестных физических явлений в нем, применение которых открывает новые возможности для создания приборных структур с уникальными техническими характеристиками.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методами микронзондового анализа (установка Jeol Super Probe JXA-8800 R/RL), ИК-микроскопии (ИНФРАМ-И), а также АСМ (Dimension 3000) было исследовано образование кластеров атомов скандия, изменение их структуры, размера и плотности. Электрофизические параметры образцов были измерены используя четырёхзондовый метод и метод эффекта Холла. На основе теоретических расчетов, были определены концентрации введённых примесных атомов участвующих в кластерообразовании.

Состояние примесных атомов гадолиния и скандия в объеме кристаллической решетке кремния было исследовано при помощи инфракрасного микроскопа ИНФРАМ-И. Инфракрасный микроскоп ИНФРАМ-И дает возможность наблюдать не только поверхность образца кремния, но и рассмотреть все его слои, т.е. дает возможность исследовать образец по всему его объему.

Для измерения время жизни неосновных носителей заряда использовалась методика переходных процессов синусоидального тока большой амплитуды. Выбор такой методики диктовался тем, что используемый материал $\text{Si}\langle\text{P,Sc}\rangle$, а также контрольные образцы изменяли свое удельное сопротивление в достаточно

широком интервале при термообработках, поэтому использование стандартных импульсных методов затрудняло получение достоверной информации. Ошибка проведенных измерений составляла не больше чем 5 %.

В качестве исходного материала использовался монокристаллический кремний марки КЭФ и КДБ как n- так и p-типа проводимости, выращенный методом Чохральского, где концентрация остаточного кислорода составляла $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, с удельным сопротивлением в интервале $\rho \sim 1 \div 100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Толщина образцов исходного кремния составляла 380 мкм. В качестве легирующих примесных атомов был использован гадолиний и скандий. Легирование образцов проводилось в вакуумированных откаченных кварцевых ампулах из тонкого металлического слоя, напыленного в вакууме на поверхность кремниевых образцов. В отдельных ампулах в аналогичных условиях отжигались контрольные образцы кремния не содержащие атомов скандия, что бы оценить влияние диффузионного отжига на электрофизические параметры образцов. Механическая и химическая обработка всех образцов проводилась в идентичных условиях.

Для исследования кремния легированного скандием образцы подготавливались следующим образом. Для электрофизических исследований диффузантами являлись стабильные изотопы металлического скандия или соли трёхвалентных хлорида скандия. На поверхность кремния n-типа с удельным сопротивлением $\rho = 15 \text{ } \Omega \cdot \text{см}$ напылялся металлический слой радиоактивного изотопа скандия ^{46}Sc или наносился слой из раствора хлорида скандия, меченного радиоактивным изотопом ^{46}Sc ,

Диффузионный отжиг проводился на воздухе в вакуумированных кварцевых ампулах ($\sim 10^{-5} \div 10^{-7} \text{ мм рт. ст.}$), а также в откаченных ампулах в атмосфере аргона в интервале температур $1100 \div 1250^\circ\text{C}$. Длительность диффузионного отжига менялась в зависимости от температуры диффузии от 5 до 72 часов. После диффузионного отжига образцы многократно промывались в плавиковой кислоте, царской водке, а также в кипящей смеси $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$. После этого, края образца зачищались на глубину ($\sim 100 \text{ } \mu\text{м}$), значительно превышающую глубину диффузии ($\sim 10 \text{ } \mu\text{м}$).

Профиль диффузантов определялся методом секционирования - травливания тонких слоев (в растворе $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:50$ с промывкой в смеси $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$) и измерения остаточной активности образца. Остаточная активность образца измерялась на установке малого фона УМФ-1500М с β -счетчиком СБТ-11. Идентификация спектров ^{46}Sc , также осуществлялась проведением измерений на анализаторе импульсов АИ-1024. Толщина снятых слоев ($0.05 \div 0.5 \text{ } \mu\text{м}$) определялась взвешиванием образца. Авто радиограммы, полученные до и после отжига, а также в процессе снятия слоев, свидетельствовали о равномерном распределении примесей Sc по сечению образца и об отсутствии включений.

Принцип работы аналитической камеры и процесс роста пленок был подробно описан авторами в работах [13-15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассматривая кластеры примесных атомов гадолиния и скандия можно отметить, что это не просто случайное накопление определенного числа атомов некоторой примеси где-то в решетке. Это локальная область полупроводника, обогащенная примесными атомами, которая имеет, как правило, четко выраженную структуру с упорядоченным расположением как примесей, так и основных атомов решетки. Примесные атомы в кластере сами входят в подрешетку с определенным расположением атомов и ионов, коррелированную с решеткой полупроводника, что и объясняет их относительно высокую устойчивость.

Под действием внешних воздействий кластеры примесных атомов могут менять своё состояние. Поиск способов управления состоянием кластеров и их упорядочением в кристаллической решетке полупроводника представляет большой научный и практический интерес. Это связано не только с возможностью создания объемно нано структурированного полупроводникового материала, но и получения новых типов фотонных материалов и объемных сверх решёток с заданными параметрами. Исследование полупроводниковых материалов с упорядоченным распределением кластеров примесных атомов в целом позволяет определить их уникальные функциональные возможности.

Суть разработанной нами «низкотемпературной диффузии» заключается в следующем. Исследуемые образцы и диффузант находятся в откаченных кварцевых ампулах (давления в ампуле $\sim 10^{-6}$ мм.рт.ст). Они помещаются в диффузионную печь при $T=300\text{K}$. Заранее установлено, что температура печи в месте нахождения ампулы постепенно увеличивается со скоростью 5 град/мин. Далее образцы нагреваются до температуры $T=(550\div 700\text{ }^{\circ}\text{C})$ и выдерживаются при этой температуре в течении $t=(10\div 20)$ мин, затем температура печи достаточно быстро поднимается (150÷200 град/мин) до определенной температуры ($T=1200\div 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$) и при этой температуре образцы выдерживаются необходимое время, после чего ампулы вынимаются из печи и охлаждаются со скоростью $200^{\circ}/\text{сек}$.

На основании полученных результатов, можно утверждать, что в области низких температур, диффузия действительно происходит по междоузлиям, а примесные атомы находятся в междоузельных состояниях. Дополнительным доказательством этого предположения может служить то, что при низкотемпературной диффузии, рассчитанная концентрация вакансий будет $N_v \sim 10^7\text{ см}^{-3}$, т.е. почти на 7-8 порядков меньше чем концентрация примесных атомов в междоузлиях.

Одним из важных выводов, из этих экспериментальных результатов является то, что механизм диффузии и понятие растворимости примесных атомов в условиях низкотемпературной диффузии существенно отличаются от диффузии при высоких температурах и полученные при этом основные диффузионные параметры и растворимость требуют существенной корректировки.

Как показали проведенные эксперименты, по новой технологии, кроме перечисленной выше научной новизны, также имеется ряд важных практических моментов: по новой технологии, время диффузионного процесса сокращается в 2-2,5 раза, расход электроэнергии для проведения диффузии уменьшается в 2 раза, образование различных сплавов, силицидов, как на поверхности, так в при поверхностной области и эрозия поверхности практически полностью исключаются. Все перечисленные преимущества нового метода позволяют не только упростить технологию получения образцов, но и формировать кластеры примесных атомов.

Концентрационные профили элементов, рассчитанные с помощью специальной компьютерной программы, предназначенной для анализа РОР спектров ионов представлены на рис.1.

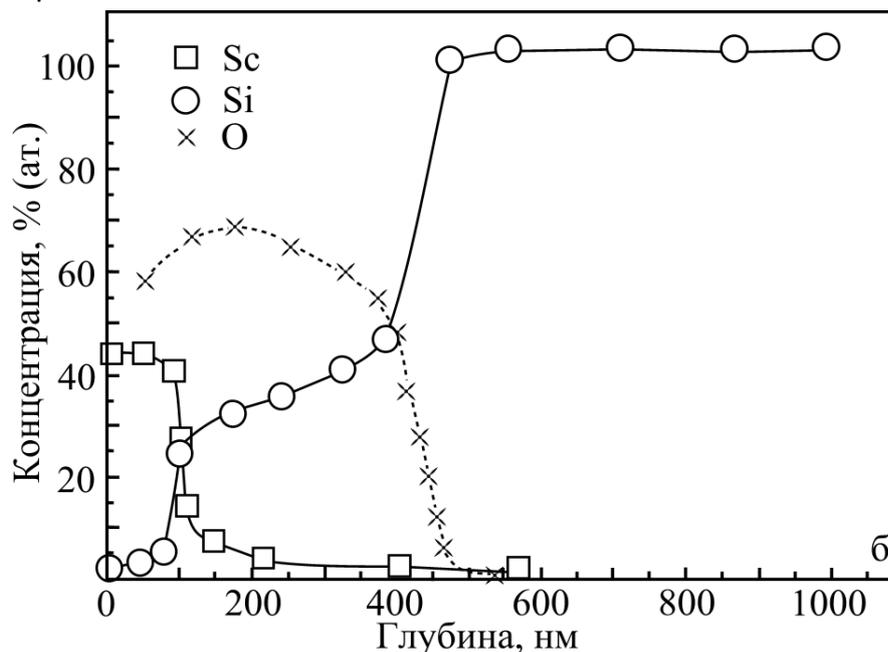


Рис. 1. Концентрационные профили Sc в образцах кремния, прошедших высокотемпературный отжиг

Здесь концентрация редкоземельных элементов плавно уменьшается к границе раздела с кремнием, что объясняется уходом ионов редкоземельных элементов из пленки в кремниевую подложку за счет диффузии. Вследствие этого заметно изменяется и вид спектра рассеянных нейтронов, где пик РЗЭ становится ниже, а кислорода чуть выше (рис. 1).

Из анализа концентрационных профилей, приведенных на рис. 1, можно определить, что общая толщина смешанного оксидного слоя для таких структур составляет от 0,1 до 0,6 мкм, а толщины слоев редкоземельных элементов заметно меньше от 0,05 до 0,1 мкм, что соответствует толщинам исходных слоев редкоземельных элементов. На больших глубинах кремния содержание слоев обогащенных кислородом и редкоземельных элементов уменьшается.

Концентрация дырок для всех исследованных редкоземельных элементов лежит в пределах от 10^{14} до 10^{17} см⁻³, то есть значительно меньше концентрации самих элементов. Таким образом, можно сделать вывод, что значительная доля

редкоземельных элементов находится в тонком десятые доли микрометра поверхностном слое кремния в электрически неактивном состоянии.

В целом было установлено, что общее содержание редкоземельных элементов в поверхностных слоях кремния, по данным элементного анализа, оказывается достаточно высоким (до 10^{20} см⁻³), заметно превышающим значения, которые получают обычно при диффузии редкоземельных элементов в кремний. В то же время концентрация электрически активных акцепторных примесей, определенная из электрофизических измерений, по крайней мере, на порядок ниже (не более 10^{19} см⁻³). То есть значительная часть атомов редкоземельных элементов находится в поверхностном слое кремния в электрически неактивном состоянии.

Таким образом, традиционный механизм диффузии примеси по вакансиям, который обычно привлекается для объяснения высокотемпературной диффузии редкоземельных элементов в кремний, явно не учитывает всех особенностей поведения примеси редкоземельных элементов в кремнии при высоких температурах. На основании анализа результатов проведенных исследований сделано предположение, что при высокотемпературной обработке кремниевых структур с пленками редкоземельных элементов на поверхности одним из доминирующих процессов является одновременная диффузия редкоземельных элементов и кислорода из пленки редкоземельных элементов в кремний, о чем свидетельствует достаточно высокое содержания кислорода в поверхностных слоях кремния. При этом, по-видимому, происходит их взаимодействие с образованием комплексов в кристаллической решетке кремния. Другим вероятным процессом может быть взаимодействие редкоземельных элементов с кремнием с образованием силицидной или силикатной фазы, хотя рентгенографический анализ не показывает наличия таких фаз в заметных количествах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана технология поэтапной низкотемпературной диффузии скандия в кремний, позволяющая создать кластеры примесных атомов скандия равномерно распределенных по всему объему кристалла. Такие кластеры позволяют не только управлять свойствами полупроводникового материала, но и позволяют использовать такие материалы при разработке новых конструкций полупроводниковых приборов. Результаты исследования поверхности образцов после диффузии показали, что в отличие от образцов, полученных высокотемпературным диффузионным легированием, в образцах полученных по новой технологии не было обнаружено эрозии поверхности, образование сплавов и силицидов в приповерхностной области. Установлено, что при поэтапной низкотемпературной диффузии температура и время диффузии влияет не только на глубину проникновения примеси, но и на размеры формирующихся кластеров.

Комплексное исследование физических свойств кремния содержащего упорядоченные кластеры примесных атомов скандия может способствовать

открытию новых физических явлений, которые не были обнаружены не только в легированных полупроводниковых материалах, но и в полупроводниках с наноструктурами. Управление состоянием и распределением кластеров примесных атомов скандия в кристаллической решетке кремния позволяет создать новый класс полупроводникового материала обладающего уникальными функциональными возможностями, а также создать на его основе новый класс приборов для оптоэлектроники и микроэлектроники.

Полученные экспериментальные данные показывают, что атомы скандия, находящиеся в междоузельных нестабильных состояниях в решетке, в процессе низкотемпературного легирования стремятся к более энергетически выгодному т.е. к квазиравновесному состоянию, т.е. взаимодействуют с образованием кластера. При этом кристалл избавляется от одиночных атомов скандия, а система переходит в наиболее энергетически выгодное состояние. Формирование и взаимодействие кластеров, за счет атомов гадолиния, существенно снимает деформационное напряжение в кристалле. При этом основным стимулятором являются как атомы кислорода, так и другие дефекты решетки, соответственно образование кластеров примесных атомов скандия обладает сильным геттерирующим эффектом, существенно снижающим концентрацию неконтролируемых загрязняющих кристалл примесей, и подавляет образование термодоноров.

Анализ полученных результатов показывает, что коэффициенты диффузии и энергии активации примесей скандия в кремнии располагаются в диапазоне значений, характерных для диффузии типичных элементов III группы, а также для других РЗЭ являющихся примесями замещения и диффундирующих по узлам кристаллической решетки. Это позволяет утверждать, что атомы скандия, этой же группы, также являются примесью замещения и диффундирует подобно другим РЗЭ по узлам кристаллической решетки кремния. Анализ полученных результатов по формированию кластеров примесных атомов скандия так же показал, что возможно перемещение полученных кластеров в нужное место.

Сопоставление полученных данных с ранними результатами по диффузии РЗЭ в кремнии, полученными с помощью радиоактивной и др. методик, показывает, что способ нанесения диффузанта и среда диффузии не влияет существенно на диффузионные параметры РЗЭ в кремнии. Таким образом, можно предположить, что примеси РЗЭ скандия - элементы третьей группы, исследованные нами, также являются примесями замещения и диффундируют по узлам кристаллической решетки (вакансионный механизм диффузии) кремния.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Эгамбердиев Б.Э. «Электронно-спектроскопические исследования физических свойств эпитаксиальных комбинаций и ионно- имплантированных слоев в кремнии». Докторская диссертация – М, 2003, С 243.
2. Egamberdiev B.E., Iliev Kh.M., Nasriddinov S.S., Toshev A.R., Zoirova M.E. Photoelectric properties of silicon-based solar cells implanted with rare earth elements. // Conference . Russia, Vladivostok, 2006. PP. 204-208.
3. Эгамбердиев Б.Э. , Маллаев А. С. Кремниевые силицидные структуры на основе ионного легирования. // Т.:изд. «Наука и технология» 2019 г. 168с.
4. Суздаев И.П. Нанотехнология:физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.Ком Книга, 2006. 592с.
5. Баграев Н.Г., Романов В.В. Магнетизм кристаллов $A^{III}B^V$, легированных редкими элементами. ФТП, 2005, Т.39, в.10, стр.1173-1182.
6. Далиев Х.С., Дехканов М.Ш., Эруглиев У.К., Норкулов Ш.Б., Эргашев Ж.А. Емкостная спектроскопия дефектов в кремнии, легированном атомами гадолиния // Физика полупроводников и микроэлектроника. 1 (01). 2019. С. 15-17.
7. Л.В. Журавель, Н.В. Латухина, Е.Ю. Блытушкина Влияние легирования редкоземельными элементами на структуру поверхностного слоя кремния / // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. - 2004. - № 3. - С. 72—74.
8. Н.В. Латухина, А.В. Волков, Л.В. Журавель, В.М. Лебедев Роль микродеформаций при порообразовании в кремнии, легированном редкоземельными элементами // Тр.третьей Междунар. научно-техн. конф. «Металлофизика, механика материалов, наноструктур и процессов деформирования «Металлдеформ-2009». - Самара, 2009. - Т. 1. - С. 30—34.
9. В. М. Лебедев, Ю. Г. Лукьянов, В. А. Смолин Аналитический комплекс для исследования материалов методами ядерного микроанализа // Тр. XIII Междунар. конф. По электростатическим ускорителям. - Обнинск (Россия),2001.-С.60—66.
10. Латухина, Н. В. Распределение компонентов в структурах кремний - оксид кремния и кремний - оксид редкоземельного элемента / Н. В. Латухина, В. М. Лебедев // Письма в ЖТФ. - 2005.- Т. 31, вып. 13. - С. 58—64.
11. Александров О.В. Электрофизические свойства слоев кремния, имплантированных ионами эрбия и кислорода в широком диапазоне доз и термообработанных в различных температурных режимах / О.В.Александров, А.О.Захабин, Н.А.Соболев //ФТП.-2002.-Т.36, вып.3.-С.379-382
12. Латухина, Н. В. Роль микродеформаций при порообразовании в кремнии, легированном редкоземельными элементами /Н. В. Латухина, А. В. Волков, Л. В. Журавель, В. М. Лебедев // Тр.третьей Междунар. научно-техн. конф. «Металлофизика, механика материалов, наноструктур и процессов деформирования «Металлдеформ-2009». - Самара, 2009. - Т. 1. - С. 30—34

- 13.** Журавель Л. В. Влияние легирования редкоземельными элементами на структуру поверхностного слоя кремния /Л. В. Журавель, Н. В. Латухина, Е. Ю. Блытушкина // Изв. вузов.Материалы электрон. техники. - 2004. - № 3. - С. 72—74.
- 14.** Фистуль В.И. Атомы легирующих примесей в полупроводниках. – М.: Физматлит, 2004. – 432 с.
- 15.** Baxrom Egamberdiyev, Amin Mallayev, Mamat Rakhmatov et al., The effect of annealing on the crystal structure of the surface of silicon doped with cobalt ions, Journal of Critical Reviews, 2020, Vol. 7(3), pp. 302-306.