

МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.315.592

**СВОЙСТВА КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ПРИМЕСЬЮ
НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ДИФФУЗИИ**

А.С. АСТАШЕНКОВ, Д.И. БРИНКЕВИЧ, В.В. ПЕТРОВ

*Белорусский государственный университет
пр. Независимости, 4, Минск, 220050, Беларусь**Поступила в редакцию 29 мая 2008*

Поведение примеси никеля в монокристаллическом кремнии изучено методами измерения эффекта Холла, проводимости и времени жизни неравновесных носителей заряда. Определен оптимальный режим диффузии: нагрев длительностью 15–35 ч в диапазоне температур 925–960°C. Верхний температурный предел определяется эвтектическими превращениями в системе Si–Ni; нижний — распадом пересыщенного твердого раствора никеля в кремнии. Установлено, что взаимодействие примесей никеля и кислорода подавляет генерацию термодоноров, вводимых при 450°C, и не влияет на образование высокотемпературных термодоноров, образующихся при 650°C.

Ключевые слова: кремний, диффузия никеля, удельное сопротивление, время жизни, термообработка.

Введение

Интерес к поведению примеси никеля в монокристаллическом кремнии обусловлен перспективами применения Si:Ni в КМОП-технологии [1, 2] и использования для изготовления приемников СВЧ-излучения и терморезисторов [3]. Широкое применение Ni в качестве легирующей добавки как альтернативы дорогостоящему золоту при производстве быстродействующих структур лимитирует то обстоятельство, что лишь незначительная часть примесных атомов локализуется в кристаллах кремния в электрически-активном состоянии [4, 5].

Что касается термической устойчивости данного материала, то в литературе существуют противоречивые данные. Так, авторы [6] отмечают, что Ni подавляет процессы образования термодоноров (ТД) в Si:Ni, выращенном по методу Чохральского; с другой стороны, отмечалась [7] стимуляция генерации данных термодиффектов. Указанные обстоятельства, связанные с недостаточной изученностью Si:Ni и определили необходимость проведения настоящей работы.

Методика

Исследовались монокристаллы кремния *n*- и *p*-типа проводимости, полученные методами Чохральского (Cz-Si) и бестигельной зонной плавки (Fz-Si) в атмосфере аргона. Измерения эффекта Холла и проводимости выполнялись по стандартной методике в режиме постоянного электрического и магнитного полей. Спектры ИК поглощения и фотолюминесценции регистрировались при температурах 1,8; 80 и 300 К. Концентрация

кислорода в междоузельном положении (NO) определялась по полосе поглощения при 9,1 мкм [8]. Измерения времени жизни неравновесных носителей заряда τ выполнялись методом модуляции проводимости в точечном контакте.

Диффузия никеля из полученных магнетронным распылением пленок толщиной ~ 80 нм осуществлялась при нагреве в протоке водорода длительностью 3–50 ч в диапазоне температур ($T_{\text{диф}}$) 900–1050°C. Последующие изохронный (1 ч в интервале температур 150–800°C с шагом 50°C) и изотермический (450 и 650°C) отжиги монокристаллов Si:Ni проводились в кремниевых лодочках на воздухе.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Получение и основные свойства Si:Ni. При диффузионном легировании никелем кристаллов Cz-Si с $\rho=20\text{--}40$ Ом·см значительного изменения удельного сопротивления не происходило, так как концентрация атомов Ni в электрически активном положении замещения была весьма незначительна ($<10^{14}$ см⁻³). Следует отметить заметное удаление кислорода из междоузлий кристаллической решетки: N_{O} могло уменьшаться до значений $\sim(3\text{--}5)\cdot 10^{17}$ см⁻³, близких по величине к пределу растворимости кислорода в Si, для используемых $T_{\text{диф}}$. Полученные результаты подтверждают данные [6, 9] об эффективном взаимодействии при высоких температурах примесей Ni и O в кремнии. Что касается времени жизни неравновесных носителей заряда, то после проведения диффузии в Cz-Si наблюдалось уменьшение τ от (100–150) мкс до $\sim(3\text{--}5)$ мкс.

Центров, включающих в свой состав атомы никеля, по данным холловских измерений, а также по спектрам ИК поглощения и рекомбинационного излучения, обнаружено не было. Полосы ФЛ при 0,861; 0,867 и 0,875 эВ, ранее, согласно [10], связывавшиеся с дефектами, содержащими атомы Ni, проявлялись и в термообработанном нелегированном никелем материале, и в кристаллах Si, содержащих примесь меди.

Из анализа результатов, полученных для высокочистого Fz-Si после проведения на нем диффузии никеля (рис. 1, 2), можно сформулировать следующие основные закономерности:

– рост температуры диффузионного отжига вызывает увеличение удельного сопротивления материала, причем степень компенсации проявляет зависимость от аксиального расположения исследуемой пластины в слитке, определяющего содержание в ней основных фоновых технологических примесей (O, C и др.);

– возрастание $T_{\text{диф}}$ приводит к уменьшению времени жизни неравновесных носителей заряда: при $T_{\text{диф}} > 960^\circ\text{C}$ τ снижалось в 2–3 раза, а наиболее заметное уменьшение данного параметра до $\sim(1\text{--}3)$ мкс проявлялось при температурах, превышающих 980°C.

Известно [11, 12], что пленка никеля, нанесенная на поверхность кремния, является эффективным стоком по отношению к быстродиффундирующим примесям (Au, Cu и др.). Геттерирующий эффект связывают с формированием атомами Ni и Si слоя (Ni_2Si) [11], под которым находится слой, насыщенный междоузельными атомами никеля. Не исключено, что в последнем находятся в большой концентрации и междоузельные атомы кислорода, имеющие меньшие, чем у никеля, геометрические размеры и таким образом снимающие внутренние упругие напряжения. При температуре, превышающей 967°C, в системе Si–Ni образуется эвтектика, пленка Ni теряет свои геттерирующие свойства, концентрация рекомбинационных центров должна возрасти, что и проявляется в снижении τ (рис. 2). Это обстоятельство определяет верхнюю температурную границу в 960°C, оптимальную для получения высокоомного Si с высоким значением τ .

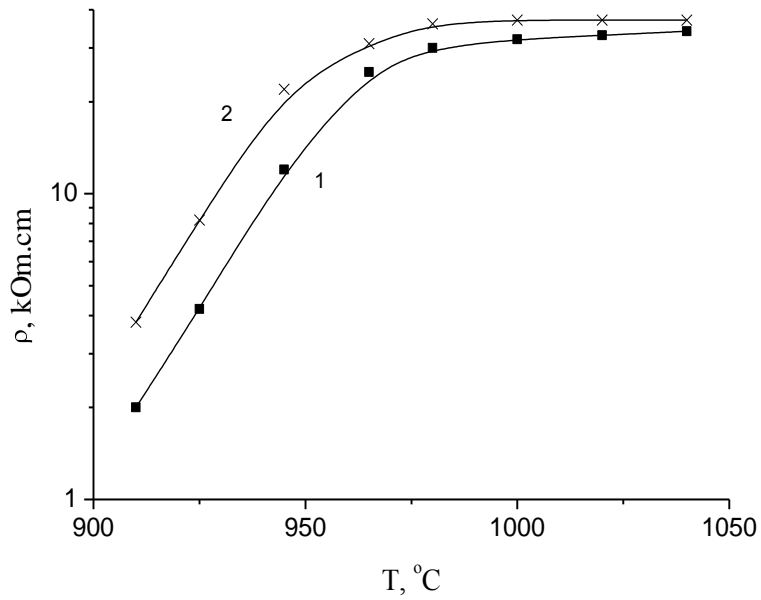


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления Si:Ni от температуры диффузии. Длительность диффузии 20 ч. Исходное удельное сопротивление монокристаллов кремния, Ом·см: 1 — 500; 2 — 1000

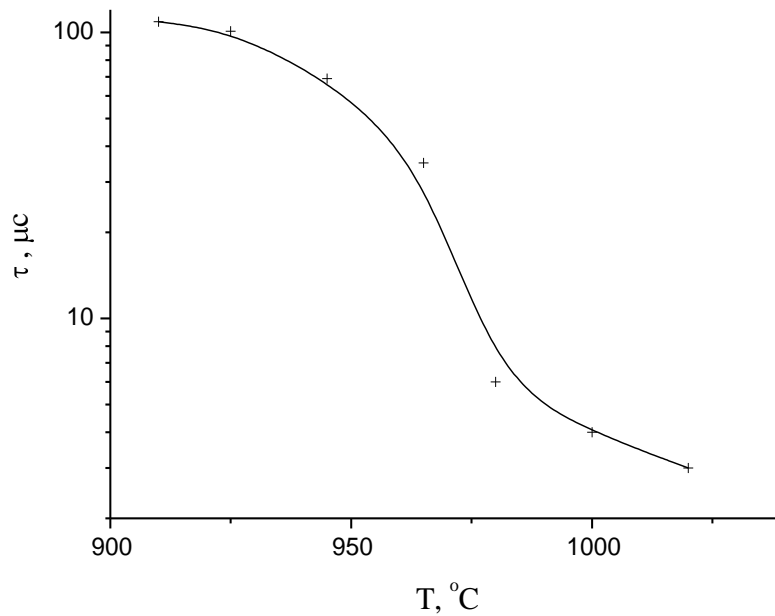


Рис. 2. Зависимость времени жизни неосновных носителей заряда в Si:Ni от температуры диффузии. Длительность диффузии 20 ч. Исходное удельное сопротивление монокристаллов кремния 1000 Ом·см

Для получения кристаллов Si:Ni с высокими ρ и τ для проведения диффузии никеля использовались кристаллы с $\rho > 300$ Ом·см, а нагрев осуществлялся в оптимальном температурном режиме 925–960°C.

При использовании термообработок с $T_{\text{диф}} \leq 900^\circ\text{C}$ не удавалось получить кристаллы с $\rho > 5 \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ даже после длительного 30-часового отжига (рис. 1). Нагрев в температурном диапазоне $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$ приводил к значительному снижению τ до $1\text{--}3 \text{ мкс}$ и к деградации измеренной при 300 К холловской подвижности носителей заряда (μ_{H}), проявлявшей аномальную температурную зависимость. Данные факты свидетельствуют о наличии в диффузионнолегированных при температурах свыше 1000°C кристаллах Si:Ni областей пространственного заряда, связанных с макроскопическими примесно-дефектными скоплениями, в состав которых могут входить атомы Ni и кислорода.

Термообработка кристаллического Si:Ni. Кинетика распада пересыщенного твердого раствора никеля в Fz-Si проиллюстрирована на рис. 3. Отметим, что в процессе ее не происходило генерации термодфектов в концентрации, превышающей $(1\div 2) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

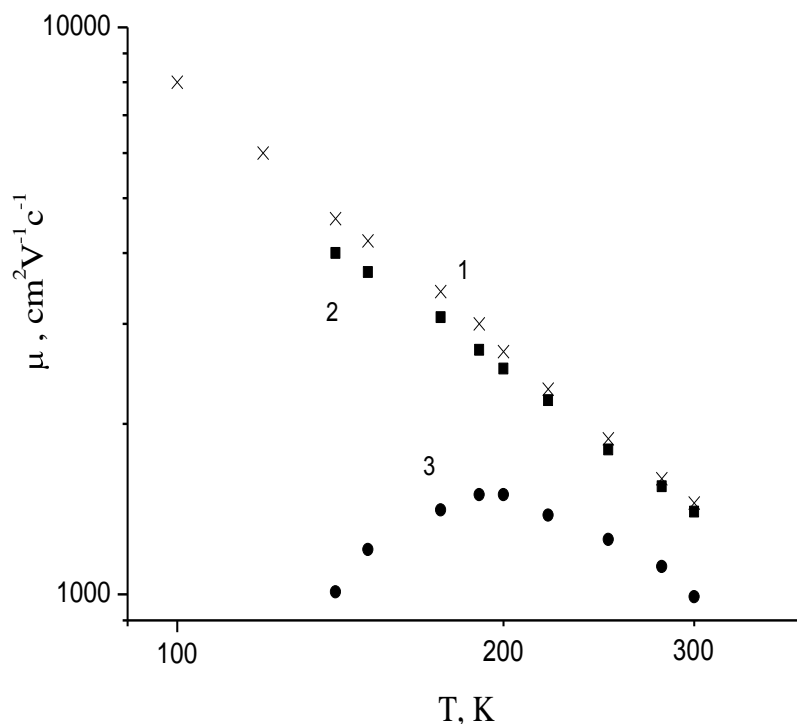


Рис. 3. Температурные зависимости холловской подвижности носителей заряда в исходном (1) и диффузионно-легированных никелем при 925°C (2) и 1010°C (3) образцах

Распад электрически активной компоненты твердого раствора никеля в кремнии, проявляющийся в уменьшении ρ до значений, характерных для исходного (нелегированного) материала и составляющих $\sim 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, происходил в температурном диапазоне $550\text{--}650^\circ\text{C}$. Твердый раствор на основе Au проявляет более высокую термическую стабильность [9], что свидетельствует об уменьшении энергии образования преципитатов никеля в кремнии.

В кристаллах Si:Ni, диффузионно-легированных при температурах свыше 965°C , изохронный отжиг в температурной области $250\text{--}400^\circ\text{C}$ не приводил к существенному изменению концентрации носителей заряда, μ_{H} которых была невелика и не превышала $\sim 440 \text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, а ее температурная зависимость не изменяла своего аномального вида (рис. 4), что свидетельствует о неизменности параметров примесно-дефектных кластеров.

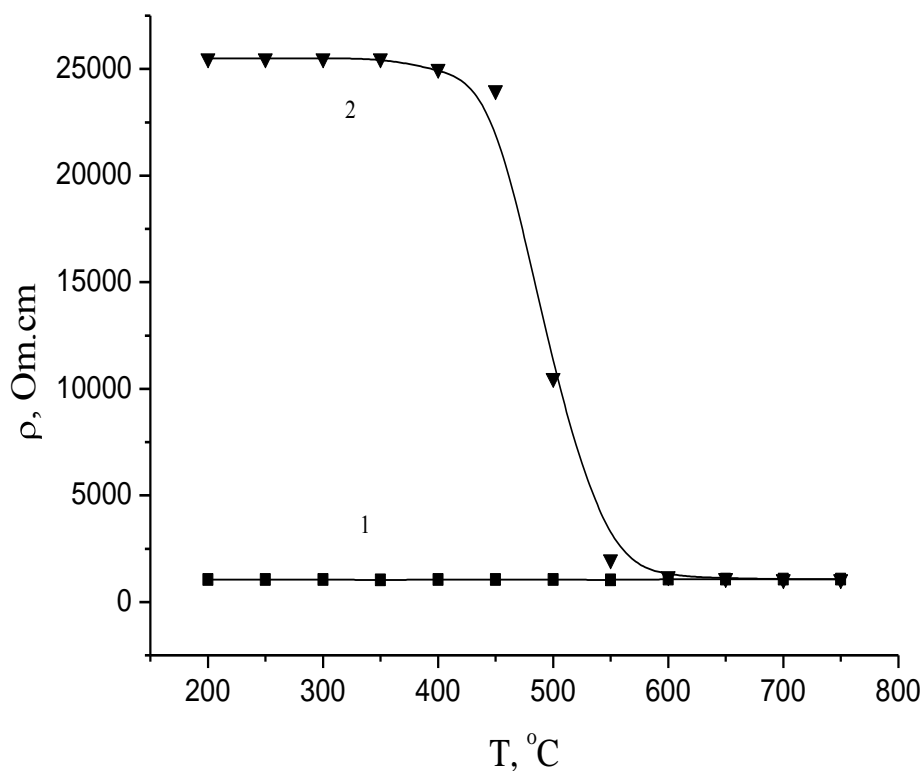


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления исходного кремния (1) и Si:Ni (2).
Температура диффузии 1000°C; длительность — 30 ч

При температурах, превышающих $\sim 600^\circ\text{C}$, после распада пересыщенного твердого раствора никеля в кремнии ρ восстанавливалось до исходного значения, μ_n возрастала до характерной величины $\sim 1,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{B}^{-1} \cdot \text{c}$, а ее температурная зависимость приобретала линейный вид, характерный для нелегированного Si. Эти факты свидетельствуют, что распад твердого раствора Ni сопровождается "рассасыванием" скоплений дефектов и исчезновением окружающих их областей пространственного заряда.

Зарегистрированное при этом увеличение τ можно связать с проявлением геттерирующих свойств никелевой пленки, с очисткой кристалла от быстродиффундирующих рекомбинационно-активных фоновых технологических примесей, обычно и определяющих величину времени жизни. Характерно, что данный эффект проявлялся только в образцах, для которых $T_{\text{диф}}$ была $< 960^\circ\text{C}$.

В Si:Ni, легированном при температурах, превышающих 1000°C , отмечалась весьма высокая концентрация фоновых технологических примесей, и τ даже после распада твердого раствора Ni, как правило, было мало. При этих температурах возможно формирование комплексов типа: Ni-Au; Ni-Fe; Ni-W и т. д., что также должно приводить к снижению τ .

Термодоноры в кремнии, легированном никелем. Кинетические кривые генерации кислородосодержащих термодоноров в Si:Ni при температуре 450°C приведены на рис. 5. В данном случае исследовались образцы, полученные диффузией никеля ($t=35 \text{ ч}$, $T_{\text{диф}}=960^\circ\text{C}$) в Cz-Si. После ее проведения концентрация междоузельного кислорода снизилась с $9,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ до $5,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Анализ кривых на рис. 5 позволяет заключить, что присутствие Ni подавляет образование термодоноров: их начальная скорость введения и максимально достижимая концентрация в Si:Ni были значительно меньше соответствующих значений, измеренных для контрольного материала. Данный эффект можно объяснить взаимодействием атомов никеля и

кислорода, исключая последний элемент из реакций образования термодоноров. Новых никельсодержащих центров, имеющих термическое происхождение, обнаружено не было.

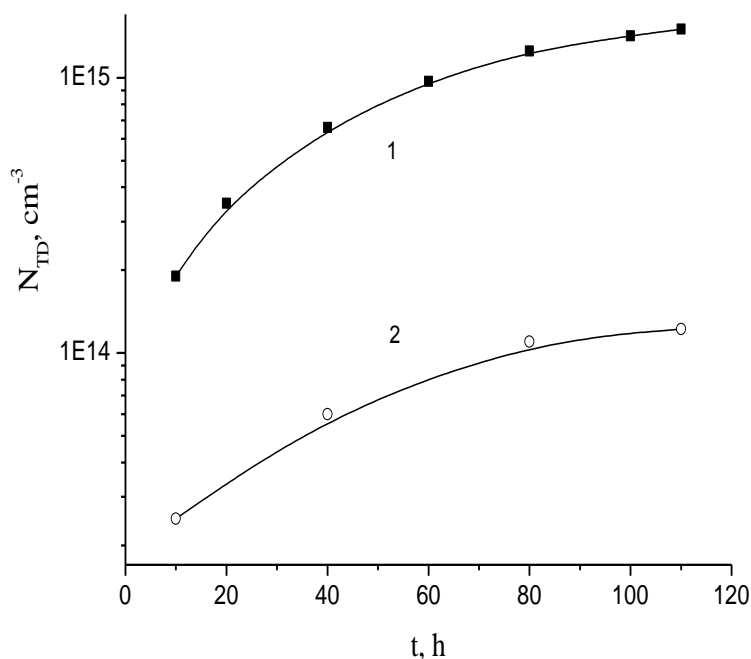


Рис. 5. Кинетические кривые генерации термодоноров в исходном кремнии (1) и Si:Ni (2)

Что касается генерации высокотемпературных ТД, вводящихся при температуре 650°C , то она полностью определялась концентрацией междоузельного кислорода и углерода в междоузельном положении и не зависела от содержания примеси никеля. Параметры кинетических кривых и для Si:Ni, и для контрольного кремния были идентичны. Термические дефекты, включающие в свой состав атомы никеля, не были обнаружены.

Заключение

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что примесь никеля, введенная диффузионным путем, может быть использована в качестве компенсирующей для n -Si. Оптимальный режим процесса диффузии: (15–35)-часовой отжиг при температурах 925 – 960°C . Верхний температурный предел определяется эфтектическими превращениями в системе Si–Ni, приводящими к "утрате" приповерхностным слоем никеля геттерирующих свойств относительно фоновых технологических примесей; нижний — распадом пересыщенного твердого раствора Ni в кремнии, происходящем в температурном интервале 550 – 650°C .

Исследования термического дефектообразования показали, что примесь никеля только косвенно участвует в реакциях введения термодоноров, подавление генерации которых объясняется взаимодействием атомов никеля и кислорода, частично исключая последний из соответствующих процессов.

PROPERTIES OF SILICON DOPED WITH NICKEL IMPURITY BY DIFFUSION METHOD

A.S. ASTASHENKOV, D.I. BRINKEVICH, V.V. PETROV

Abstract

The nickel impurity behavior in monocrystal silicon is studied by the Hall Effect, conductivity and minority carrier lifetime measurements methods. It was shown that Ni introduced by diffusion process in *n*-Si is compensated impurity. It was estimated the optimal diffusion regime: (15–35) hour heating at 925–960°C. The upper temperature limit is defined by the eutectic transformations in the Si – Ni system; the lower — by the disintegration of Ni solid saturated solution in silicon. It was shown that interaction between nickel and oxygen atoms suppresses the generation of thermodonors introduced at 450°C and does not influence on the formation of high temperature thermodonors introduced at 650°C.

Литература

1. Lavoie C., D'Heurle F.M., Detavernier C., Cabral C. // *Microelectron. Eng.* 2003. Vol. 70, № 2–4. P. 144–157.
2. Kittl J.A., Lauwers A., Chamirion O., et al. // *Microelectron. Eng.* 2003. Vol. 70, № 2–4. P. 158–165.
3. Курбанов А.О. Влияние термо- и радиационного воздействия на электрофизические и рекомбинационные свойства кремния, легированного никелем // Автореферат дисс. . . канд. физ.-мат. наук, Ташкент, 2008.
4. Bartos J., Tesar L. // *Phys. Status Solidi.* 1990. Vol. A122, № 2. P. 607–616.
5. Tanaka S., Ikari T., Kitagawa H. // *Jap. J. Appl. Phys. Pt 1: Regular Papers and Short Notes.* 2001. Vol. 40, № 5A. P. 3063–3068.
6. Талипов Ф.М., Бахадырханов М.К. // *Физика и техника полупроводников.* 1990. Т. 24, № 12. С. 2202–2203.
7. Бахрушин В.Е., Петрова С.В. // *Складні системи і процеси.* 2003. № 1. С. 40–51.
8. Ильин М.А., Коварский В.Я., Орлов А.Ф. // *Заводская лаборатория.* 1984. Т. 50, № 1. С. 24–32.
9. Витман Р.Ф., Куликов Г.С., Юсупова Ш.А. // *Известия вузов. Материалы электронной техники.* 2000. № 4. С. 31–33.
10. Nazare M.H., Carmo M.S., Duarte A.J. // *Mater. Sci. Eng.* 1989. Vol. B4. P. 273–276.
11. Cheung N.W., Grunthaner P.J., Grunthaner F.J., et al. // *J. Vac. Sci. and Technol.* 1981. Vol. 18, № 3. P. 917–923.
12. Kola R.R., Rozgonyi G.A., Li J., et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1989. Vol. 55, № 20. P. 2108–2110.