Редкоземельные элементы в роли внутренних геттеров в кремнии и кремниевых структурах с примесями тугоплавких элементов

Далиев Ш.Х.
PhD, старший научный сотрудник

НИИ физики полупроводников и микроэлектроники
Национального университета Узбекистана
г. Ташкент, Республика Узбекистан
E-mail: shakhrukhd@mail.ru

Аннотация. *С помощью нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней исследованы процессы образования дефектов в n-кремнии, легированном гафнием, вольфрамом и молибденом и влияния на эти процессы примесей редкоземельных элементов — европия и диспрозия. Показано, что присутствие примесей редкоземельных элементов в решетке кремния существенно повышает растворимость примесей тугоплавких элементов (Hf, W или Mo) в кремнии и одновременно снижает эффективность образования термодефектов. Это свидетельствует о том, что примеси редкоземельных элементов в Si выступают в роли внутренних геттеров для различных дефектов в объеме кремния, а также неконтролируемых технологических примесей.*

Ключевые слова: *кремний, легирование, диффузия,* гафний, вольфрам,

молибден, европий и диспрозий, *глубокий уровень.*

RARE EARTH ELEMENTS AS INTERNAL GETTERS IN SILICON AND SILICON STRUCTURES WITH IMPURITIES OF REFRACTORY ELEMENTS

Daliev Sh.Kh.

PhD, senior researcher

Research Institute of physics of semiconductors and microelectronics

National University of Uzbekistan, Tashkent, Republic of Uzbekistan

e-mail: shakhrukhd@mail.ru

Annotation. The processes of formation of defects in n-silicon doped with hafnium, tungsten and molybdenum and the influence of admixtures of rare earth elements — europium and dysprosium-on these processes were studied using unsteady capacitive spectroscopy of deep levels. It is shown that the presence of impurities of rare earth elements in the silicon lattice significantly increases the solubility of impurities of refractory elements (Hf, W or Mo) in silicon and at the same time reduces the efficiency of formation of thermal defects. This indicates that the impurities of rare earth elements in Si act as internal getters for various defects in the silicon volume, as well as uncontrolled technological impurities.

Keywords: silicon, alloying, diffusion, hafnium, tungsten, molybdenum, europium and dysprosium, deep level.

Известно, что на процессы дефектообразования заметное влияние оказывают различные факторы [1-2]. Эффективность образования и кинетика отжига тех или иных дефектов в объеме кремния зависят от наличия различных активных и неактивных неконтролируемых примесей, их содержания и состояния в решетке кремния, других специально введенных примесей, присутствия сразу нескольких примесей и многих факторов.

Среди перечисленных факторов наибольший интерес представляют примеси редкоземельных элементов (РЗЭ), введенные в кремний в процессе выращивания из расплава[3-4]. Известно, что примеси редкоземельных элементов, химически активные и склонные к комплексообразованию даже при небольших концентрациях, введенные в кремнии при выращивании находятся в его решетке в электрически нейтральных состояниях. Кроме того, примеси редкоземельных элементов, не проявляя электрической активности, вступают во взаимодействия с различными неконтролируемыми примесями в кремнии [5-6]. Из результатов многочисленных исследований следует, что легирование кремния редкоземельными элементами существенно изменяет его свойства. В работе [6] установлено, что легирование кремния Ho, Yb и Er повышает устойчивость его основных электрофизических параметров к воздействию ионизирующего излучения, что связано с наличием металлических включений редкоземельных элементов, являющихся эффективными стоками для вакансий. Установлено также, что редкоземельные элементы влияют также на термостабильность кремния.

Известно, что легирование Si тугоплавкими элементами (ТПЭ) существенно влияет на рабочие характеристики полупроводниковых приборов [7-8], но данные об их электрической активности и взаимодействии с другими дефектами, а также о влиянии на характеристики кремниевых структур противоречивы. Но, несмотря на огромный экспериментальный материал, все еще остаются невыясненными вопросы, связанные с взаимодействием различных примесей с неконтролируемыми примесями и дефектами структуры в кремнии и их влияния на параметры полупроводниковых приборов.

В связи с этим целью данной работы являлось исследование процессов дефектообразования в n-кремнии, легированном гафнием, вольфрамом и молибденом и влияния на эти процессы примесей редкоземельных элементов — европия и диспрозия. Исследования проводились с помощью измерений спектров нестационарной емкостной спектроскопии (DLTS).

В качестве исследуемых образцов использовался монокристаллический кремний n-типа проводимости с удельным сопротивлением r=5÷20 Ом×см и содержанием меж-доузельного оптически активного кислорода $N_O^{опт}$ в интервале = $1.2\times10^{16}\div 7.3\times10^{17}$см$^{-3}$. Легирование кремния редкоземельными элементами — европием Eu и диспрозием Dy производилось при выращивании кремния из расплава.

Кремний, предварительно легированный одной из примесей РЗЭ — Eu или Dy, в процессе выращивания из расплава, далее легировался гафнием, вольфрамом или молибденом диффузионным методом в интервале температур 1000-1200°C в течение 2 часов из нанесенного на поверхность Si слоя металлического Hf, W или Mo. Для проведения измерений спектров DLTS в исследуемых образцах после легирования примесями ТПЭ, на пластинах n-Si<Hf>, n-Si<W> и n-Si<Mo> с ориентацией <100> и удельным сопротивлением r=5¸20 Ом×см изготавливались диодные структуры по известной методике [8]. Измерения и обработка спектров также детально описаны в работах [8,9]. Из ВФХ определены зависимости $1/C^2=f(V_{обр})$, которые во всех исследованных диодах были линейными.

Анализ спектров DLTS показывает, что введение европия или диспрозия в кремний в процессе выращивания Si из расплава не приводит к образованию каких-либо глубоких уровней в запрещенной зоне кремния, хотя по данным нейтронно-активационного анализа атомы Eu и Dy присутствуют в объеме кремния в достаточно высокой концентрации ($3\cdot10^{15}$-$6\cdot10^{17}$см$^{-3}$). Этот факт свидетельствует о том, что атомы европия и диспрозия , введенные при выращивании, электрически нейтральны.

Из измерений спектров DLTS образцов Si, предварительно легированных Eu или Dy, затем

диффузионно-легированных Hf, W или Mo, а также контрольных образцов, подвергнутых термообработке (без примесей ТПЭ) определялся энергетический спектр образуемых глубоких уровней (ГУ). На рис.1 приведены спектры DLTS образцов n-Si, легированного вольфрамом при 1200^{o}C с последующим быстрым охлаждением (кривая 1) и n-Si, предварительно легированного европием в процессе выращивания кремния из расплава, затем дополнительно легированного, легированного вольфрамом при 1200^{o}C (кривая 2) и контрольного n-Si (кривая 3).

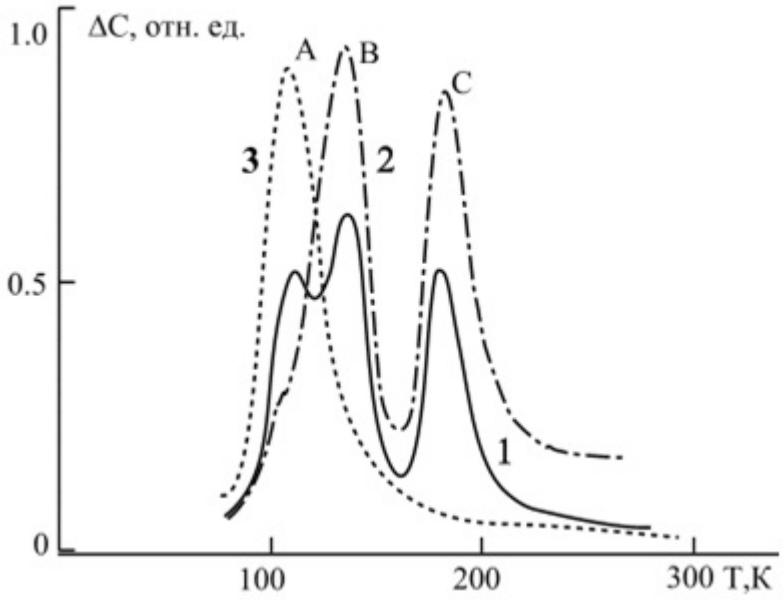

Рис.1. Спектры DLTS образцов n-Si<W> (кривая 1) и n-Si<Eu,W>

(кривая 2) и контрольного n-Si (кривая 3).

Из анализа измеренных спектров DLTS образцов n-Si<W> (рис.1, кривая 1) следует, что диффузионное введение W в Si приводит к образованию трех глубоких уровней в верхней половине запрещенной зоны с фиксированными энергиями ионизации E_c-0.22 эВ (пик A), E_c-0.30 эВ (пик B) и E_c-0.39 эВ (пик C), причем превалирует второй ГУ.

Анализ спектров DLTS контрольных термообработанных образцов n-Si показал, что в них наблюдается лишь уровень с энергией ионизации E_c- 0.22 эВ (пик A), причем его концентрация значительно выше, чем в образцах, легированных W. Отсюда можно сделать вывод, что с атомами вольфрама в n-Si<W> связаны лишь уровни с энергиями ионизации E_c –0.30 эВ, E_c-0.39 эВ, а уровень E_c-0.22 эВ является, вероятно, дефектом термообработки.

Сопоставление кривых 1 и 2 на спектрах DLTS образцов n-Si<W> (рис.1) показывает, что присутствие в решетке кремния примеси РЗЭ, в данном случае Eu, приводит к трансформации спектров DLTS: концентрации уровней, связанных с атомами вольфрама увеличиваются в 2 раза в n-Si<Eu,W> по сравнению с n-Si<W>. Следует отметить, что концентрация ГУ E_c-0.22 эВ, обусловленного термодефектами, значительно уменьшается в присутствии атомов европия, то есть атомы РЗЭ препятствуют образованию термодефектов.

Отметим, что аналогичная картина наблюдалась и в образцах n-Si<Hf> и n-Si<Mo>. На рис.2 приведены спектры DLTS образцов n-Si, легированного Hf .

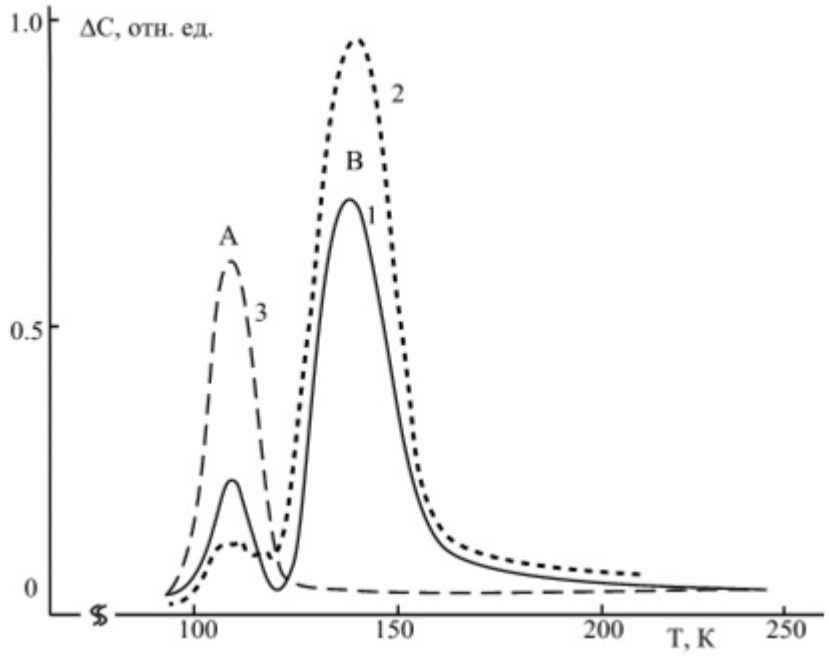

Рис.2. Спектры DLTS образцов n-Si<Hf> (кривая 1) и n-Si<Dy,Hf>

(кривая 2) и контрольного n-Si (кривая 3).

Как видно из анализа этого рисунка, присутствие атомов диспрозия в объеме кремния, также как и атомов европия, увеличивает растворимость атомов гафния, при этом уменьшается концентрация уровней E_c-0.22 эВ, связанного с термодефектами. Сравнение кривых 1 и 2 на рис.1 и рис.2 показывает, что геттерирующий эффект атомов европия проявляется сильнее.

Таким образом, можно сделать вывод, что присутствие примесей редкоземельных элементов в объеме кремния, существенно повышает растворимость примесей тугоплавких элементов (Hf, W или Mo) в кремнии и одновременно снижает эффективность образования термодефектов. Это свидетельствует о том, что примеси редкоземельных элементов в Si выступают в роли внутренних геттеров для различных дефектов в объеме кремния, а также неконтролируемых технологических примесей.

Литература:

1. Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. Теория. М., Мир, 1984, 264 с.
2. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стонгей О.В. Новые направления физического материаловедения. Воронеж: Изд. Воронежского госуниверситета, 2000, 360 с.
3. Шиндич В.Л. Исследование процессов радиационного дефектообразования в Si, легированном РЗЭ. Автореф.канд.дисс., Киев, 1982, 17 с.
4. Castaldini A., Cavallini A., Fraboni B., Pizzini S.. On the role of extended defects in the transport properties of Er-doped silicon. Phil. Magazine B, 2000, Vol.80, P.571-577.
5. Лазарук С.К., Мудрый А.В., Иванюкович А.В., Лешок А.А., Унучек Д.Н., Лабунов В.А. Фотолюминесценция легированных эрбием алюмооксидных пленок со встроенными кремниевыми наночастицами. ФТП, 2005, Т. 39, В. 8, С. 927-930.
6. Емцев В. В., Емцев В. В. (мл.), Полоскин Д. С, Соболев Н. А., Шек Е.И., Михель Й., Кимерлинг Л.С. Примесные центры в кремнии, легированном редкоземельными примесями диспрозием, гольмием, эрбием и иттербием. ФТП, 1999, Т. 33, Вып. 6, С.649-651.
7. Daliev Sh. Kh., Vlasov S.I. Nonequilibrium processes in MIS-structures on the basis of silicon, doped with hafnium. Journal of Scientific and Engineering Research (JSAER), 2017, 4(4), p.11-13.
8. Daliev Sh.Kh., Paluanova A.D. Influence of γ-radiation properties of wolframium levels in silicon.

Science and world. 2018. № 10 (62). Vol. I, p.28-31.
9. Далиев Ш.Х. Влияние примесей Zr, Ti И Hf на электрофизические свойства кремниевых структур. Автореф.докт.дисс. Ташкент, 2017, 47 с.