

Автор благодарен И.В. Соколову за полезные обсуждения и В.Б. Брагинскому за стимулирующий интерес.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] T e s h M.C., S a l e B.A. // Quant. Opt. 1989. P. 153-191.  
[2] I m o t o N., W a t k i n s S., S a s a k i Y. // Opt. Comm. 1987. V. 61. P. 159-163.

Поступило в Редакцию  
4 июля 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 16

26 августа 1990 г.

05.1

© 1990

### ВЛИЯНИЕ ГЕРМАНИЯ НА ДИФФУЗИЮ МАРГАНЦА В КРЕМНИИ

М.К. Б а х а д ы р х а н о в, Ф.М. Т а л и п о в,  
У.С. Д ж у р а б е к о в

Как известно, наличие изовалентных примесей в кремнии существенно влияет на скорость введения и кинетику образования термо- и радиационных дефектов в нем [1-4]. Однако в литературе отсутствуют данные о влиянии наличия изовалентных примесей на состояние различных примесных атомов в решетке кремния, особенно тех, которые создают глубокие уровни в запрещенной зоне. Такие исследования представляют не только научный, но и определенный практический интерес, связанный с возможностью более точного управления и стабилизации свойств кремния, легированного различными примесями. В связи с этим в данной работе изучено влияние изовалентных примесных атомов германия на диффузионные параметры марганца в кремнии. Выбор примеси марганца обусловлен тем, что в компенсированном кремнии, легированном марганцем, наблюдается ряд интересных электрических и фотоэлектрических явлений [5, 6]. Однако в определенных условиях параметры такого материала являются не стабильными, что затрудняет широкое его применение в приборостроении.

Для исследований использовались образцы кремния, легированного германием в процессе выращивания по методу Чохральского, р-типа с удельным сопротивлением  $\sim 16-18$  Ом см, а также кремния без германия с аналогичными параметрами. Концентрация германия в образцах, определенная методом нейтронно-активационного

анализа, составляла  $\sim 1,5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Концентрация кислорода, определенная из спектров пропускания, составляла  $(3-6) \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Образцы были бездислокационными с ориентацией  $\langle 111 \rangle$ . Для исследования диффузии нами был использован радиоактивный изотоп Mn<sup>54</sup>. Диффузия марганца проводилась в откачанных ( $\sim 10^{-4}$  мм рт. ст.) кварцевых ампулах в интервале температур 1025–1200 °С в течение 10 мин из нанесенного на поверхность образцов хлорида марганца, меченного радиоактивным изотопом Mn<sup>54</sup> (площадь образцов  $\sim 1$  см<sup>2</sup>, толщина  $\sim 1,5$  мм). После диффузионного отжига образцы охлаждались на воздухе и промывались в HF и в кипящем растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HCl. Профиль марганца снимался методом измерения остаточной  $\gamma$ -активности при снятии тонких слоев травлением в растворе HF:20HNO<sub>3</sub>, и для предотвращения адсорбции образцы промывались в кипящем растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HCl.

Температура отжига, °С	Коэффициент диффузии $D$ , см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup> Mn в Si < Ge >
1025	$10^{-8}$
1075	$2 \cdot 10^{-8}$
1150	$1,1 \cdot 10^{-7}$
1200	$3,8 \cdot 10^{-7}$

Как показали результаты исследований, профиль распределения марганца в контрольном (без германия) образце кремния практически подтверждает результаты работы [7], и вычисленный коэффициент диффузии также совпадает. При этом установлено, что марганец в кремнии является быстродиффундирующей примесью с небольшой энергией активации диффузии. В образцах кремния, легированного германием, нами установлено, что характер профиля распределения марганца состоит из двух участков. Первый участок – приповерхностный (протяженностью 30–40 мкм) характеризуется резким спадом концентрации марганца на 3–4 порядка, второй участок – объемный – имеет более пологую форму. Предполагается, что приповерхностный участок образуется в результате активного комплексобразования примесных атомов с вакансиями. Второй участок характеризует скорость проникновения марганца в образец и описывается *erfc*-функцией. Поэтому второй участок концентрационного распределения был использован для определения коэффициента диффузии. Величина коэффициента диффузии  $D$  определялась сопоставлением экспериментальной кривой профиля распределения примеси с теоретической для диффузии из постоянного источника [8]:

$$Q(x) = 2C_0 \sqrt{Dt} \operatorname{ierfc} \frac{x}{\sqrt{Dt}},$$

$Q(x)$  – остаточное количество радиоактивной примеси,  $C_0$  – поверхностная концентрация,  $x$  – суммарная толщина снятых слоев,  $t$  – время диффузии. Эксперименты показали, что в данном случае (в отличие от диффузии марганца в контрольном (без германия) образце кремния) наблюдается заметное торможение диффузии марган-

да. Так, если в контрольном образце кремния коэффициент диффузии марганца увеличивается с  $5 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с до  $9 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с при увеличении температуры с 1025 до 1200 °С, то в образце кремния, легированном германием, он увеличивается с  $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с до  $3,8 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с в том же интервале температур. Поверхностная концентрация марганца составляет при этом величину  $\sim 10^{19-20}$  см<sup>-3</sup>.

Как показано в работах по исследованию диффузии и электропереноса, марганец в кремнии диффундирует по междоузельному механизму и образует твердый раствор внедрения [7, 9]. Существенное уменьшение коэффициента диффузии марганца при наличии германия в кремнии может быть объяснено изменением механизма диффузии. В этом случае можно сказать, что марганец диффундирует по вакансионному механизму и образует твердый раствор замещения. Соответственно должны меняться и зарядовые состояния и энергетические уровни марганца в кремнии. В связи с этим нами более подробно исследованы характер и величина энергии активации примесных уровней марганца в кремнии, легированном германием, с использованием релаксационной спектроскопии глубоких уровней (*DLTS*), температурной зависимости постоянной Холла и др. Полученные результаты показали, что в этих образцах не наблюдается каких-либо уровней акцепторного характера или новых уровней кроме донорных, обычно наблюдаемых в кремнии, легированном марганцем ( $E_c - 0,54$ ,  $E_c - 0,42$  эВ). Эти данные дают основание считать, что при наличии германия в кремнии механизм диффузии марганца не меняется. Тогда можно предположить, что такое изменение коэффициента диффузии может быть связано с образованием комплексов в процессе диффузии марганца. Как известно, при большой концентрации атомов германия в местах их расположения из-за различия ковалентных радиусов атомов кремния и германия возникают напряжения сжатия. В результате упругого взаимодействия в этих местах могут накапливаться вакансии [10], и здесь, по-видимому, идет процесс активного комплексообразования атомов марганца с вакансиями, причем образующиеся комплексы являются электрически нейтральными.

В заключение отметим, что для выяснения природы явления торможения диффузии марганца в кремнии, легированном германием, необходимы дальнейшие исследования. Выражаем благодарность Д.З. Назырову за помощь в проведении ряда измерений.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] L e r o u e i l l e J. // Phys. St. Sol. (a). 1981. V. 67. N 1. P. 177-181.
- [2] Неймаш В.Б., Соснин М.Г., Туровский Б.М., Шаховцов В.И., Шиндич В.Л. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 5. С. 902-903.
- [3] Бабицкий Ю.М., Горбачева Н.И., Гринштейн П.М., Ипльин М.А., Мипльвидский М.Г., Туровский Б.М. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 7. С. 1309-1311.

- [4] Кузнецов В.И., Лугаков П.Ф., Салманов А.Р., Цикунов А.В. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 8. С. 1492-1495.
- [5] Бахадырханов М.К., Зикриллаев Н.Ф., Турсунов А.А., Аскараров Ш.И. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 9. С. 1716.
- [6] Бахадырханов М.К., Турсунов А.А., Хайдаров К. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 5. С. 966-969.
- [7] Болтакс Б.И., Бахадырханов М.К., Городецкий Л.М., Куликов Г.С. Компенсированный кремний. Л.: Наука, 1972. 120 с.
- [8] Малкович Р.Ш., Назыров Д.Э., Куликов Г.С. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 12. С. 1102-1104.
- [9] Gilles D., Bergholz W. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. N 10. P. 3590-3593.
- [10] Соловьева Е.В., Мильвидский М.Г. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 11. С. 2022.

Ташкентский государственный  
университет им. В.И. Ленина

Поступило в Редакцию  
1 февраля 1990 г.  
В окончательной редакции  
12 июня 1990 г.