

06.2;12

Распределение компонентов в структурах кремний—оксид кремния и кремний—оксид редкоземельного элемента

© Н.В. Латухина, В.М. Лебедев

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН,
Гатчина

E-mail: lebedev@pnpi.spb.ru

Самарский государственный университет

E-mail: natalat@yandex.ru

Поступило в Редакцию 21 февраля 2005 г.

Методами резерфордовского обратного рассеяния и ядерных реакций исследованы концентрационные профили элементов в структурах, содержащих слои оксидов редкоземельных элементов диспрозия и лютеция на кремниевых подложках, а также слои оксида кремния с примесью этих же редкоземельных элементов. Структуры изготавливались диффузионным методом. Результаты сопоставлены с концентрациями электрически активных примесей в диффузионных слоях кремния, определенными из измерения вольт-емкостных характеристик и поверхностного сопротивления, а также с результатами, полученными методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенографического анализа.

Системы, содержащие в том или ином виде кремний (монокристаллический, пористый, нанокристаллы кремния в диэлектрической матрице двуокиси кремния), легированный редкоземельными элементами (РЗЭ), в последнее время привлекают повышенное внимание в связи с перспективой получения на их основе светоизлучающих структур на кремниевой подложке. Однако при изготовлении этих структур практически не используется такой известный технологический метод, как диффузия, так как концентрация введенных этим способом ионов РЗЭ в кремний оказывается недостаточной для эффективной люминесценции [1]. В то же время при практическом освоении технологии изготовления светоизлучающих структур диффузия могла бы иметь

некоторые преимущества по сравнению с широко используемой в настоящее время ионной имплантацией, так как процесс проходит в термодинамически более равновесных условиях и не приводит к образованию радиационных дефектов в кремнии.

В данной работе проводились исследования структур, содержащих монокристаллический кремний, диффузионно легированный редкоземельными элементами диспрозием и лютецием, а также оксид кремния с примесью этих же элементов.

1. Изготовление образцов. А. Монокристаллический кремний, легированный РЗЭ. Диффузия РЗЭ в монокристаллический кремний проводилась из пленки оксида редкоземельного элемента, созданной на его поверхности. В качестве подложки использовались пластины монокристаллического кремния *n*-типа проводимости. Процесс проводился при температурах от 1200 до 1300°С в атмосфере сухого кислорода или на воздухе. Время высокотемпературной обработки лежало в пределах от 1 до 3 h. При этом на границе раздела кремния и оксида РЗЭ возможно протекание одновременно нескольких процессов с образованием фаз различного состава. Происходит образование подслоя смешанного состава — оксидов кремния и РЗЭ, а также взаимодействие редкоземельного элемента с кремнием с образованием силицидов и силикатов. На поверхности образца, оставшейся свободной от пленки окиси РЗЭ, образуется оксид кремния без примеси РЗЭ.

В результате диффузии приповерхностный слой кремния изменяет тип проводимости на дырочную, так как при таких температурных условиях РЗЭ проявляют себя как акцепторная примесь в кремнии [1,2].

Б. Оксид кремния, содержащий редкоземельные элементы. Для получения таких структур поверхность полученных диффузионных слоев кремния *p*-типа проводимости, легированных РЗЭ, окислялась на воздухе при температуре от 1000 до 1270°С в течение нескольких часов до образования слоя SiO₂ толщиной 0.2–0.3 мкм.

2. Исследование структуры и свойств полученных структур.

А. Монокристаллический кремний, легированный РЗЭ. Толщина образовавшегося диффузионного слоя определялась по глубине залегания *p*–*n*-перехода. Диффузионные слои имели толщины от 4 до 8 мкм в зависимости от температуры и времени диффузии.

Концентрационные профили элементов в полученных структурах были исследованы с помощью неразрушающих методов элементного микроанализа: спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния

и ядерных реакций с дейтронами [3,4]. Чувствительность методики обратного резерфордовского рассеяния при измерении концентрации редкоземельного элемента в кремнии в этом случае лучше 0.01 at.% при точности определения от 2 до 3%. Точность измерения концентрации кислорода в исследуемых структурах с использованием метода ядерных реакций с дейтронами (ядерная реакция $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}$) менее 5% при чувствительности определения лучше 0.1 at.%. Погрешность определения глубины — ~ 50 nm. Объединение в одном эксперименте методов спектроскопии обратного резерфордовского рассеяния и ядерных реакций позволяет с высокой точностью определить концентрационные профили концентраций тяжелых и легких элементов в слоях оксидов РЗЭ и кремния.

Работа проводилась на аналитическом комплексе для исследования материалов методами ядерного микроанализа на базе электростатического ускорителя ПИЯФ им. Б.П. Константинова РАН [5]. Исследуемый образец в вакуумной камере установки облучался дейтронами (диаметр пучка 0.3 cm) с энергией $E_d = 0.9$ MeV при токе ионов на образце до 100 nA. Вторичные частицы регистрировались кремниевым детектором с энергетическим разрешением $\Delta E = 10$ keV для $E_\alpha = 5.5$ MeV, направленным под углом $\varphi = 135^\circ$ к направлению пучка.

Концентрационные профили входящих в структуры элементов, рассчитанные с помощью программы обратного резерфордовского рассеяния ионов [3], представлены на рис. 1–3.

На рис. 1 представлены концентрационные профили лютетия, кремния и кислорода в структуре оксид лютетия на кремнии ($\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Si}$), отожженной в течение 1 h при температуре 1194°C. Из рисунка видно, что общая толщина оксидного слоя составляет ~ 0.15 μm . Он включает в себя близкий к стехиометрическому слой оксида лютетия Lu_2O_3 толщиной ~ 0.07 μm и переходный оксидный подслой смешанного состава толщиной 0.08 μm . В более глубоких слоях содержание кремния составляет более 80 at.%, и эта область может быть интерпретирована как слой кремния, обогащенный кислородом и лутецием. На глубине 0.14 μm от поверхности кремния, т.е. 0.28 μm от поверхности структуры, содержание лутетия составляет менее 0.5 at.%.

На рис. 2 представлены концентрационные профили элементов в поверхностном слое кремния, легированного диспрозием, это поверхность структуры $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-Si}$, прошедшей отжиг при температуре 1300°C в течение 3 h, после удаления слоя оксида диспрозия. В этом случае гра-

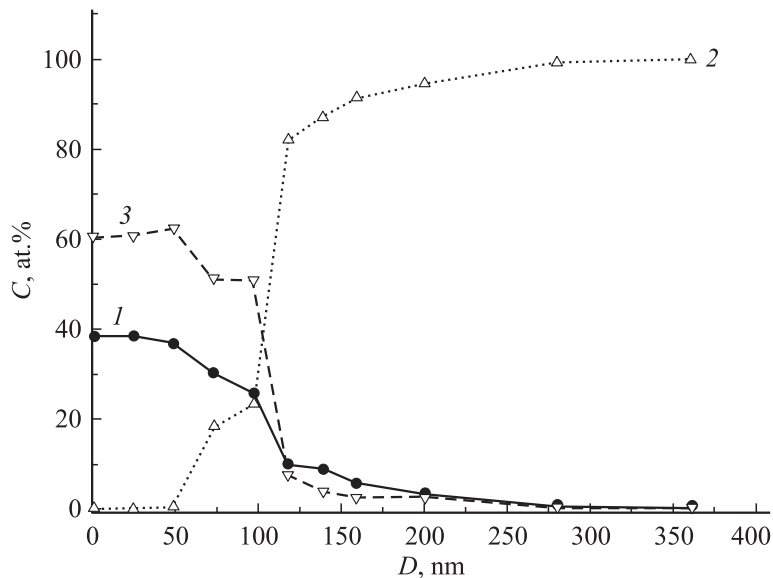


Рис. 1. Концентрационные профили элементов в структуре $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Si}$: 1 — лутеций, 2 — кремний, 3 — кислород (D — глубина).

ницу между смешанным оксидным слоем и кремнием можно выделить по резкому переходу на концентрационном профиле диспрозия (правая шкала концентраций), так как концентрации кремния и кислорода (левая шкала концентраций) изменяются плавно от поверхности до глубины $1 \mu\text{m}$, а концентрация диспрозия остается постоянной и равной 4.4% до глубины $0.6 \mu\text{m}$, а затем резко уменьшается на глубине $0.7 \mu\text{m}$ и спадает до нуля на глубине $1 \mu\text{m}$. Поэтому толщину оксидного слоя смешанного состава можно принять равной $0.65 \mu\text{m}$, а толщину переходного слоя кремния, обогащенного диспрозием и кислородом, $0.35 \mu\text{m}$.

Для этих образцов в поверхностном слое кремния проведены также измерения концентрации электрически активных ионов РЗЭ, которая принималась равной концентрации дырок. Оценка проводилась из анализа вольт-емкостных характеристик изготовленных структур, а также по измерению поверхностного сопротивления кремния при

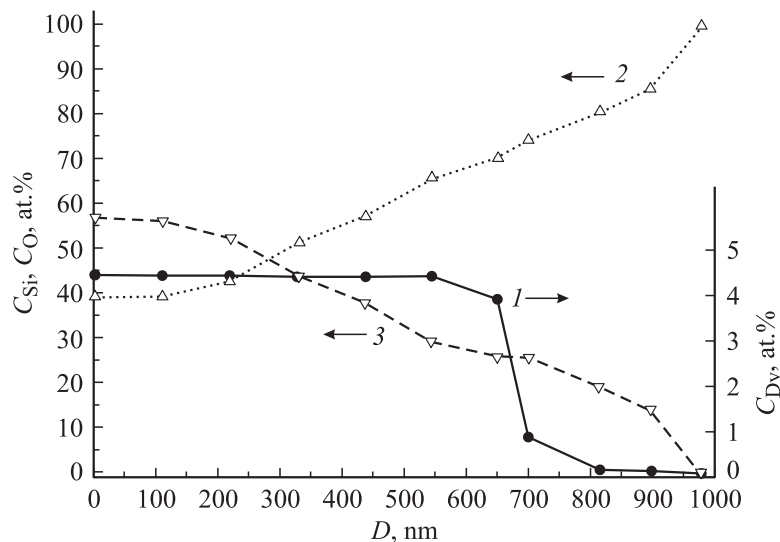


Рис. 2. Концентрационные профили элементов в структуре Dy_2O_3-Si : 1 — диспрозий (правая шкала концентраций), 2 — кремний (левая шкала концентраций), 3 — кислород (левая шкала концентраций).

последовательном травлении слоев и измерению холловской подвижности носителей заряда. Эта оценка показывает, что концентрация дырок в поверхностном слое не превышает величины 10^{17} cm^{-3} , т.е. 0.01%, при этом их концентрация плавно падает вплоть до глубины несколько микрометров.

Следовательно, можно сделать предположение, что значительная доля РЗЭ сосредоточена в тонком (десятые доли микрометра) приповерхностном слое кремния в электрически неактивном состоянии.

Этот вывод подтверждается результатами наших исследований приповерхностных диффузионных слоев кремния, легированных РЗЭ, полученных методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенографического анализа [6]. ПЭМ-изображения поверхности диффузионного слоя кремния, легированного РЗЭ, свидетельствуют о наличии на ней микрообъектов с характерными размерами от 0.02 до 0.15 μm . Фазовый анализ электронных дифрактограмм извлеченных

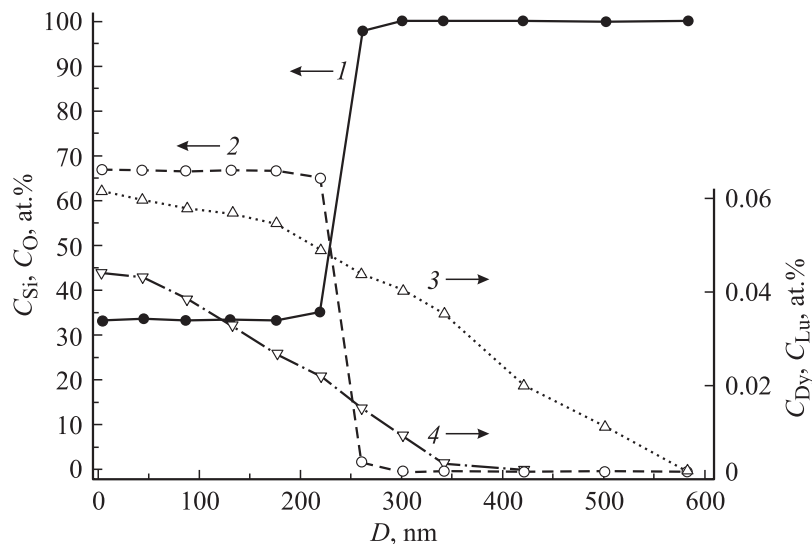


Рис. 3. Концентрационные профили элементов в структурах $\text{SiO}_2(\text{Dy})\text{-Si}$ и $\text{SiO}_2(\text{Lu})\text{-Si}$: 1 — кремний (левая шкала концентраций), 2 — кислород (левая шкала концентраций), 3 — диспрозий в структуре $\text{SiO}_2(\text{Dy})\text{-Si}$ (правая шкала концентраций), 4 — лютеций в структуре $\text{SiO}_2(\text{Lu})\text{-Si}$ (правая шкала концентраций).

частиц показал, что во всех случаях в этих включениях присутствует фаза оксида РЗЭ.

Следовательно, можно предположить, что при одновременной диффузии РЗЭ и кислорода из пленки оксида РЗЭ в кремний происходит их взаимодействие с образованием кластеров оксида РЗЭ в кристаллической решетке кремния.

Б. Оксид кремния, содержащий редкоземельные элементы. На рис. 3 приведены концентрационные профили элементов кремния и кислорода (левая шкала, линии 1 и 2) в структурах $\text{SiO}_2\text{-Si}$, в которых оксид кремния был получен термическим окислением поверхности диффузионного слоя кремния. И в структуре с лютецием, и в структуре с диспрозием толщина слоя оксида кремния легко определяется из концентрационных профилей кремния и кислорода и составляет $\sim 0.2 \mu\text{m}$; при

этом концентрация редкоземельного элемента изменяется плавно до глубины $0.6\ \mu\text{m}$ для диспрозия (линия 3, правая шкала концентраций) и $0.4\ \mu\text{m}$ для лютеция (линия 4, правая шкала концентраций).

Сравнивая концентрационные профили диспрозия на рис. 2 и 3, можно сказать, что кластеры оксида РЗЭ в кристаллической решетке кремния при его окислении являются достаточно подвижными и распределяются между образующимся оксидным слоем и кремнием. При этом, возможно, какая-то часть кластеров распадается, так как концентрация кислорода в поверхностном слое кремния в этих структурах ниже, чем концентрация РЗЭ.

Заключение. Проведенные исследования показывают, что при легировании кремния редкоземельными элементами из оксидной пленки общая концентрация РЗЭ в поверхностном слое кремния достигает сотых долей процента, т.е. 10^{20} – $10^{21}\ \text{cm}^{-3}$. При этом часть атомов РЗЭ диффундирует по узлам кристаллической решетки кремния на глубину в несколько микрометров и проявляет себя, как акцепторная примесь. Однако другая, более значительная часть ионов РЗЭ остается в приповерхностном слое кремния толщиной в десятые доли микрона в электрически неактивном состоянии, образуя включения фазы оксида РЗЭ размером до $0.15\ \mu\text{m}$ [6]. При термическом окислении поверхности происходит перераспределение примеси РЗЭ между образующимся оксидным слоем и кремнием, что ведет к тому, что концентрационный профиль редкоземельного элемента в структуре становится более плавным.

Список литературы

- [1] *Соболев Н.А.* // ФТП. 1995. Т. 29. В. 7. С. 1153–1175.
- [2] *Борисенко А.И.* и др. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 6. С. 1409–1412.
- [3] *Gavrilov G., Krivchitch A., Lebedev V.* // Nucl. Instr. Meth. A. 2003. V. 515. P. 108–117.
- [4] *Гамарц А.Е., В.М. Лебедев В.М.* и др. // ФТП. 2004. Т. 38. В. 10. С. 1195–1198.
- [5] *Лебедев В.М., Лукьянов Ю.Г., Смолин В.А.* // Труды XIII Междунар. конференции по электростатическим ускорителям. Обнинск, Россия. 25–28 мая 1999 г. Обнинск, 2001. С. 60–66.
- [6] *Журавель Л.В., Латухина Н.В., Блытушкина Е.Ю.* // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2004. В. 3. С. 72–74.