

(©) 1995 г.

## ВЛИЯНИЕ МАРГАНЦА НА ДИФУЗИОННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В КРЕМНИИ

*Г.С. Куликов, Ю.А. Чичикалюк, Ш.А. Юсупова*

Физико-технический институт им А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 3 августа 1994 г. Принята к печати 16 августа 1994 г.)

С использованием радиоактивной методики проведено исследование влияния диффузии марганца из слоя на поверхности кремния на концентрационное распределение  $^{63}\text{Ni}$  в кремнии, предварительно легированном никелем диффузионным способом при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Полученные данные свидетельствуют о резком уменьшении (на порядок) концентрации никеля в объеме кремния в результате повторного отжига образцов со слоем марганца на поверхности, что объясняется геттерирующим эффектом, создаваемым слоем марганца и приповерхностным слоем образца, содержащим кластеры силицидных образований.

### Введение

Никель является одной из наиболее быстро дифундирующих в кремнии примесей переходных металлов (коэффициент диффузии при  $1200^\circ\text{C}$  составляет  $\sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  [1]), обладающей в то же время и сравнительно большой растворимостью (при  $1200^\circ\text{C}$  она достигает  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [2]). Исследованию диффузии никеля в кремнии посвящено небольшое число работ [1,3–6]. В последние годы появился ряд публикаций (см., например, [9–13]), в которых рассматривались различные аспекты образования силицидов никеля, в том числе в процессе диффузионного взаимодействия никеля с кремнием, и которые инициировались использованием силицидов в полупроводниковой микроэлектронике. Однако вопросы взаимодействия вводимого диффузионно никеля с другими примесями в кремнии (в частности, с примесями других 3d-элементов) мало изучены [14–16]. В работах [14,15] было исследовано влияние кислорода на состояние введенного диффузионно в  $n$ -Si никеля. Комплексное исследование взаимодействия атомов никеля в кремнии с атомами Mn, Au, Zn и Fe было проведено в [16] с применением методов емкостной спектроскопии, нейтронно-активационного анализа, электронной микроскопии и рентгенофазного анализа. Было установлено, что электроактивная часть атомов золота и цинка в

образцах кремния при наличии введенного диффузионно никеля уменьшается, что, по мнению авторов, обусловлено геттерированием золота и пинка силицидами никеля.

В предыдущей работе [17] нами было показано, что диффузионное введение никеля в кремний, диффузионно легированный марганцем, не влияет на концентрационное распределение марганца. Цель настоящей работы — изучение влияния диффузии марганца на концентрационное распределение никеля, предварительно введенного в кремний путем диффузии.

### Объекты исследования и методика эксперимента

Использовались образцы  $n\text{-Si}$ , выращенного по методу Чохральского, с удельным сопротивлением  $\rho = 5 \Omega \cdot \text{см}$ . Размеры образцов составляли  $13 \times 6 \times 1$  мм. Никель вводился в эти образцы диффузией из нанесенного на одну из сторон образца слоя хлористого никеля, меченного радиоактивным изотопом  $^{63}\text{Ni}$ . Диффузионный отжиг проводился на воздухе при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. После отжига торцевые плоскости сошлифовывались на  $\sim 200$  мкм и образцы промывались в HF, а также в царской водке с целью удаления непродиффундированного никеля. Затем в двух образцах определялся концентрационный профиль никеля методом последовательного снятия слоев (с помощью шлифовки поверхности и ее радиометрирования каждый раз после удаления слоя). Радиометрирование проводилось сцинтилляционным  $\beta$ -спектрометром с использованием отечественного квантакона (фотоумножитель «КРЕН») и органического сцинтиллятора с повышенным световым выходом (кристалл  $p$ -терфенила), что позволило достичь значения пороговой энергии  $E_{th}^* = 8$  кэВ. На рис. 1 показаны теоретическое распределение по энергиям ( $E_e$ ) числа электронов ( $N_e$ ), образующихся при  $\beta$ -распаде атомов  $^{63}\text{Ni}$ , и характеристики  $\beta$ -спектрометра (энергетический спектр электронов и спектр собственного фона спектрометра). Как видно из рис. 1, значение  $E_{th}^* = 8$  кэВ позволяет регистрировать значительную долю электронов  $\beta$ -спектра  $^{63}\text{Ni}$  (максимальная энергия  $E_{max} = 63$  кэВ) при минимальном вкладе фона.

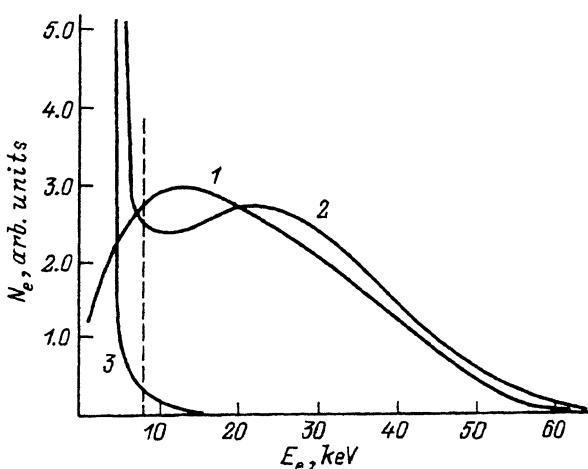


Рис. 1. Энергетический спектр электронов.

1 — теоретический спектр электронов, испускаемых при  $\beta$ -распаде атомов  $^{63}\text{Ni}$ ; 2 — экспериментальный спектр электронов, испускаемых  $^{63}\text{Ni}$ ; 3 — спектр собственного фона спектрометра.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исходное диффузионное распределение концентрации атомов никеля  $N$  в приповерхностной области (до глубины  $x = 250$  мкм) и в глубине образца (в интервале  $x$  от 250 до 450 мкм), приведенное на рис. 2, по своему характеру аналогично диффузионным распределениям в кремнии примесей других переходных элементов: резкое падение концентрации от поверхности в глубь образца и достаточно равномерное распределение в объеме [17, 18].

Далее образцы были разделены на две группы: с образцов первой группы сошлифовывался (с каждой стороны) слой 250 мкм, а образцы второй группы не подвергались дополнительной обработке (аналогично тому, как это было сделано в работе [17]). На те и другие образцы нанылялся слой нерадиоактивного марганца, после чего проводился повторный отжиг при 1200°С в течение 2 ч. Одновременно отжигались контрольные (без слоя Mn) образцы обеих групп. Затем во всех образцах анализировалось концентрационное распределение никеля.

В образцах первой группы со слоем марганца концентрация Ni у поверхности после отжига возрастала на 1.5 порядка, а в контрольных образцах этой группы отжиг приводил лишь к небольшому подъему концентрации никеля у поверхности. В объеме образцов обеих групп со слоем Mn на поверхности отжиг приводил к существенному (примерно на порядок) уменьшению концентрации никеля (рис. 2), тогда как в контрольных образцах концентрация никеля уменьшалась лишь в ~ 2 раза. Появление приповерхностного участка в контрольных образцах первой группы и некоторое уменьшение концентрации никеля

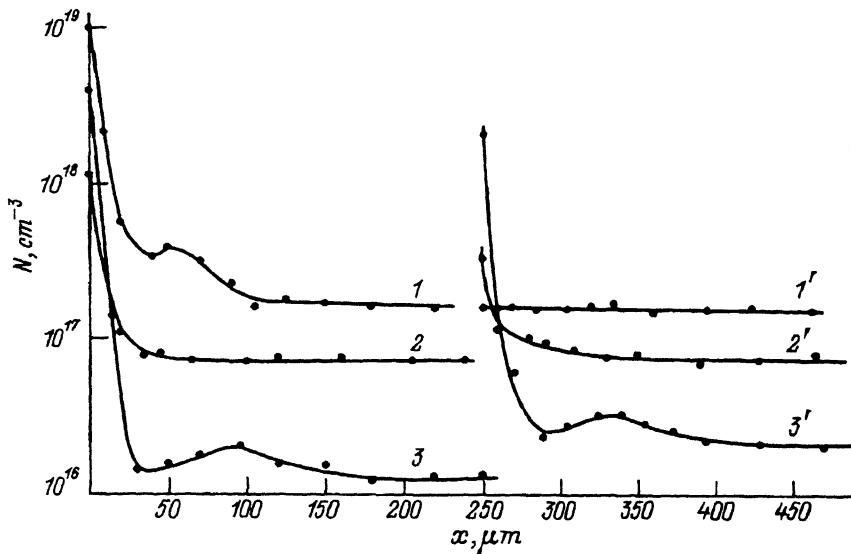


Рис. 2. Концентрационные распределения  $^{63}\text{Ni}$  в кремни.

1', 1 — исходные образцы первой и второй групп соответственно после диффузии никеля; 2', 2 — контрольные образцы (без слоя Mn); 3', 3 — образцы со слоем Mn на поверхности; 2', 3' — образцы после удаления слоя 250 мкм с поверхности и дополнительного отжига (первая группа); 2, 3 — образцы после удаления никеля с поверхности и дополнительного отжига (вторая группа). Температура диффузионного легирования и дополнительного отжига 1200°С, время легирования — 2 ч.

в объеме контрольных образцов обеих групп обусловлено диффузией никеля из кремния при высокотемпературной обработке.

Полученные результаты можно объяснить геттерирующим эффектом, создаваемым слоем марганца на поверхности кремния и приповерхностным слоем, где могут возникать кластеры различных силицидных образований [19,20]. Таким образом, слой марганца, нанесенный на поверхность кремния, выступает в качестве геттера для примеси Ni. Как уже отмечено выше, при обратном порядке диффузионного введения примесей Mn и Ni в кремний (т.е. вначале кремний легируется марганцем) заметной экстракции атомов марганца слоем никеля и приповерхностным слоем образца не наблюдается [17]. Такое отличие результатов в зависимости от последовательности диффузионного легирования кремния марганцем и никелем может быть обусловлено рядом факторов: различием в энергиях образования силицидов того или иного состава с участием атомов Mn и Ni, различной растворимостью высших силицидов переходных металлов друг в друга, а также разным характером напряжений, возникающих в кремнии при образовании силицидных кластеров, что связано с различием в их кристаллической структуре и в размерах решеток [21].

### Список литературы

- [1] E.R. Weber. Appl. Phys. A, **30**, 1 (1983).
- [2] N. Wiehl, U. Herpers, E. Weber. J. Radioanal. Chem., **72**, 69 (1982).
- [3] Y. Tokumaru. Japan. J. Appl. Phys., **2**, 542 (1963).
- [4] M. Yoshida, K. Furusho. Japan. J. Appl. Phys., **3**, 521 (1964).
- [5] H.P. Bonzel. Phys. St. Sol., **20**, 493 (1967).
- [6] M. Yoshida, K. Saito. Japan. J. Appl. Phys., **6**, 573 (1967).
- [7] М.К. Бахадырханов. Автореф. канд. дис. (Л., 1971).
- [8] H. Kitagawa, K. Hashimoto, M. Yoshida. Japan. J. Appl. Phys., **21**, 276 (1982).
- [9] В.А. Усков, А.Б. Федотов, А.И. Родионов, Н.С. Думаревская. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **20**, 1148 (1984).
- [10] Ш. Мьюарка. *Силициды для СВИС* (М., 1986).
- [11] Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Руд. *Силициды* (М., 1979).
- [12] G.J. Huang, L.J. Chen. J. Appl. Phys., **74**, 1001 (1993).
- [13] W.H. Wang, H.J. Bai. J. Appl. Phys., **74**, 2471 (1993).
- [14] М.К. Бахадырханов, С. Зайнабидинов, А.Т. Тешебаев, М.А. Ходжаева. ФТП, **20**, 1001 (1976).
- [15] Р.Ф. Витман, Н.Б. Гусева, А.А. Лебедев, Э.С. Талтыгов. Препринт № 1221, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (Л., 1988).
- [16] С. Зайнабидинов, К.П. Абдурахманов, А.А. Лебедев, Х.С. Далиев, Ш.Б. Утамурадова, М.Д. Ходжаев, А.Т. Тешебаев. В кн.: *Свойства легированных полупроводниковых материалов*, (М., 1990).
- [17] К.П. Абдурахманов, Г.С. Куликов, А.А. Лебедев, Ш.Б. Утамурадова, Ш.А. Юсупова. ФТП, **25**, 1075 (1991).
- [18] Б.И. Болтакс, М.К. Бахадырханов, С.М. Городецкий, Г.С. Куликов. *Компенированный кремний*, (Л., 1972).
- [19] К. Адамбаев, В.К. Зайцев, Т.С. Камилов, Г.С. Куликов, Д.Э. Назыров, С.В. Ордин. *Поверхность. Физика, химия, механика*, вып. 7, 66 (1988).
- [20] К.П. Абдурахманов, Х.С. Далиев, Г.С. Куликов, А.А. Лебедев, Ш.Б. Утамурадова, Ш.А. Юсупова. ФТП, **27**, 1222 (1993).
- [21] П.В. Гельд, Ф.А. Сидоренко. *Силициды переходных металлов четвертого периода* (М., 1971).

Редактор Л.В. Шаронова

# The influence of manganese on the diffusion distribution of nickel in silicon

*G.S.Kulikov, Yu.A.Chichikalyuk, Sh.A.Yusupova*

A.F.Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021, St.-Petersburg,  
Russia

The influence of manganese diffusion from a layer deposited on silicon surface upon the concentration distribution of Ni in silicon after the Ni two hours diffusion at 1200°C has been studied by a radioactive technique. The data obtained show a sharp decrease (on one order) of the Ni concentration in silicon crystals as a result of the annealing of samples (1200°C, 2h) having a manganese layer on the surface. The decrease occurs due to the gettering action of the manganese layer and the silicide clusters which are forming near the surface of the sample.

---