

05;06.2;11

©1994

## ГЕТЕРИРОВАНИЕ ПРИМЕСЕЙ И ДЕФЕКТОВ В Si, GaAs И InSb

*А.Т.Гореленок, В.Л.Крюков, Г.П.Фурманов*

Гетерирование как способ улучшения качества полупроводниковых материалов широко используется в технологии. Его суть заключается в создании в объеме или на поверхности полупроводника областей стока дефектов и примесей, как правило, под воздействием теплового поля. Так, в [1] при выращивании монокристаллов Si добавки редкоземельных элементов (РЗЭ) приводили к снижению концентрации углерода на 1.0–1.5 порядка, в [2,3] РЗЭ снижали концентрацию кислорода в Ge, CdS и ZnSe, а в [4] добавки в раствор-расплав РЗЭ при жидкофазной эпитаксии InP, InGaAs приводили к снижению примесей VI группы на несколько порядков. Примером поверхностных областей стока могут быть напряженные сверхрешетки.

Цель данной работы — исследование гетерирования примесей и дефектов в Si, GaAs и InSb поверхностью пластин, покрытых тугоплавкими металлами или оксидами под воздействием теплового поля.

Объектом исследования служили пластины Si, InSb  $n$ -типа и GaAs:Cr (111) или (100) ориентации.

Кремний был получен методом Чохральского (МЧ) с удельным сопротивлением  $\rho = 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  и бестигельной зонной плавки (БЗП) с  $\rho = 90 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . В качестве покрытия использовались вольфрам, тантал и ниобий толщиной  $\sim 1000 \text{ \AA}$ , которые наносились магнитронным распылением. Термообработка пластин с покрытием и без покрытия проводилась при 973–1473 К в течение 5 ч. Эффективность гетерирования оценивалась по значениям времени релаксации неравновесных носителей заряда ( $\tau$ ), измеренным методом модуляции СВЧ проводимости при возбуждении лазером с  $\lambda = 1.06 \text{ мкм}$  и концентрации фоновых быстродиффундирующих примесей (БДП), определенной нейтронно-активационным анализом (НАА).

Арсенид галлия был получен при легировании хромом с  $\rho = 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ,  $\mu \geq 3000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ,  $Nd \leq 1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$  и  $\delta \leq 50 \text{ кг/см}^2$  при 300 К. В качестве покрытия использовались пленки SiO<sub>2</sub>, двухслойные пленки кремний-вольфрам,

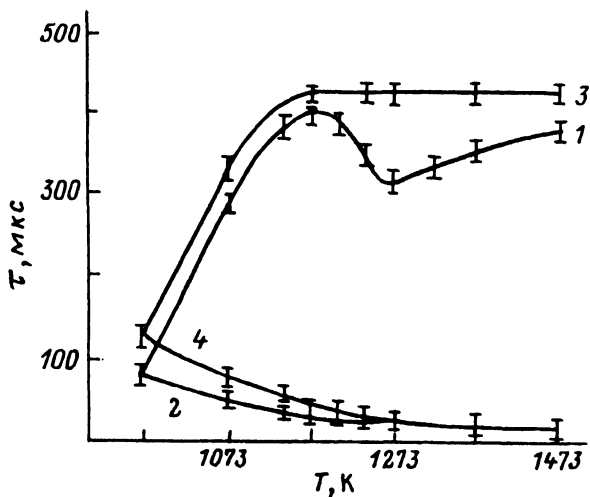


Рис. 1. Зависимость времени жизни ННЗ от температуры отжига для пластин кремния с пленкой вольфрама (1, 3) и без покрытия (2, 4). Кремний МЧ (1, 2), кремний БЗП (3, 4).

кремний-хром и хром толщиной  $\sim 1000 \text{ \AA}$ . Термообработка пластин проводилась при 1123–1223 К в течение 15–45 ч. Для оценки эффективности гетерирования использовались стандартные холловские и рентгенодифракционные измерения, а также плотность дислокаций.

Антимонид индия был получен МЧ (марка ИСЭ-0) с  $n \sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ,  $\mu \sim 5 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ,  $N_d \sim 10^2 \text{ см}^{-2}$ , время жизни носителей заряда  $\sim 10^{-7} \text{ с}$  при 300 К. В качестве покрытия использовался собственный анодный окисел толщиной  $\sim 1000 \text{ \AA}$ . Термообработка пластин проводилась при 573–733 К в течение 30–70 ч в специальном графитовом устройстве, позволяющем управлять давлением Sb над поверхностью для предотвращения их термического разложения.

Во всех случаях после термообработки охлаждение системы осуществлялось по специальной программе, позволяющей избежать образования дополнительных дефектов.

**Кремний.** На рис. 1 представлены зависимости времени релаксации неравновесных носителей заряда (ННЗ) в пластинах Si, полученных МЧ и БЗП, покрытых вольфрамом и без покрытия, от температуры отжига. Видно, что  $\tau$  в пластинах с покрытием почти на полтора порядка выше, чем в пластинах без покрытия. Кроме того, наблюдались более высокие значения релаксации и относительно исходного

№	Наличие покрытия	Режим отжига	$N_{Cu} \cdot 10^{-14},$ см <sup>-3</sup>	$N_{Au} \cdot 10^{-13},$ см <sup>-3</sup>
1	Исходный	—	4.02	1.20
2	Без покрытия	900° С, 5 ч	4.23	1.27
	Вольфрам	—	0.75	0.91
3	Без покрытия	1100° С, 5 ч	4.91	1.94
	Вольфрам	—	0.89	1.16
4	Без покрытия	1200° С, 5 ч	5.33	2.36
	Вольфрам	—	0.32	1.11

материала (МЧ — (3–5) мкс, БЗП — (30–50) мкс). Все это указывает на значительный гетерирующий эффект, связанный с наличием пленки тугоплавкого металла на поверхности пластины. Как следует из рис. 1, эффект имеет место начиная с температуры  $\sim 1173$  К. Известно, что при этих температурах происходит рост дисилицида на границе металл–кремний [5], результатом которого является образование в приповерхностной области кремния избыточных вакансий. Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие на поверхности пластин фазы  $MeSi_2$ . Образовавшиеся вакансии в приповерхностном слое служат стоками для БДП. Об этом свидетельствуют данные таблицы по НАА, из которой видно, что объем пластины очищается главным образом от меди. Не исключена также возможность захвата БДР самой пленкой силицида, имеющей развитую поликристаллическую поверхность.

Некоторое падение  $\tau_{нз}$  в кремнии МЧ для температуры  $\sim 1273$  К обусловлено преципитацией кислорода в этом температурном интервале отжига [6], на что указывает зависимость концентрации кислорода от температуры отжига (рис. 2). Кислородные преципитаты, как известно из [7], могут проявлять значительную рекомбинационную активность даже когда они не декорированы БДП. Для образцов без покрытия разница в поведении  $\tau_{нз}$  для Si с различным содержанием кислорода отсутствует, что обусловлено преобладающей рекомбинацией на БДП.

**Арсенид галлия.** При отжиге пластин GaAs с двухслойным покрытием Si–W происходит реакция силицидообразования, а механизм взаимодействия пленки силицида с объемом пластины GaAs в некотором роде подобен кремнию. После отжига на отдельных пластинах наблюдалось снижение плотности дислокаций. Кроме того, как иллюстри-

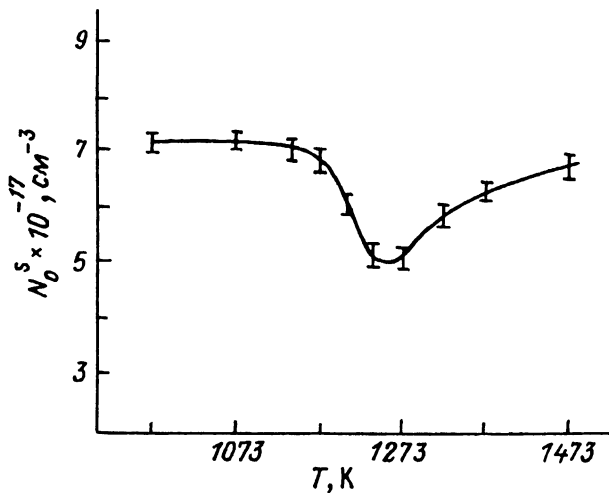


Рис. 2. Зависимость концентрации кислорода в кремнии МС от температуры отжига.

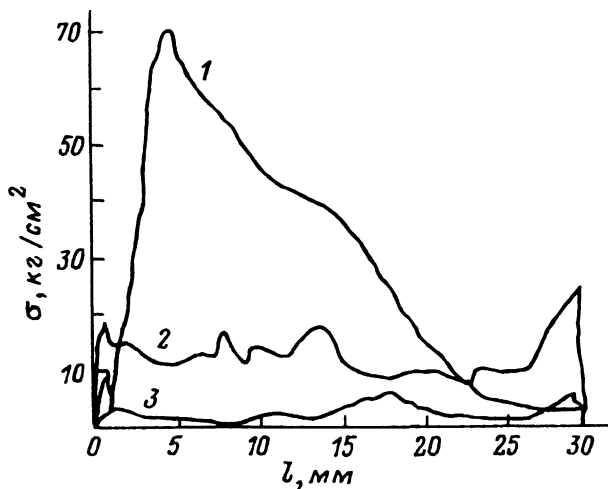


Рис. 3. Напряжения в пластинах арсенида галлия:  
 1 — без отжига, 2 — после отжига при  $T = 1173$  в течение 24 ч без покрытия,  
 3 — после аналогичного отжига с покрытием  $\text{SiO}_2$ ;  $l = 0$  — край пластины,  
 $l = 30$  — ее центр.

рует рис. 3, термообработка приводила к снижению механических напряжений при использовании покрытия из  $\text{SiO}_2$  (кривая 3). Влияние термообработки пластин с покрытием Si-W на электрофизические свойства в значительной степени зависело от положения образца по длине слитка. Так, более значительное возрастание  $\rho$  наблюдалось для конца слитка GaAs:Cr и достигало  $(4 - 5) \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , а отжиг пластин с  $\rho \sim 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  переводил их в полуизолирующее состояние. Подобный результат можно связать с перераспределением Cr в электрически активное состояние при отжиге. При этом отжиг с покрытием сопровождался более интенсивным перераспределением хрома так, что для пластин из конца слитка в ряде случаев приводил к инверсии материала в *p*-тип. Такой эффект никогда не наблюдался при отжиге пластин без покрытия. Кроме того, отжиг пластин с покрытием приводил к увеличению подвижности с 3000–3500 до 4000–4500  $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . Следует также отметить, что специальный отжиг пластин GaAs:Cr с  $\rho \leq 0.1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  позволил получать материал с  $\rho \sim 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . В этом случае в качестве покрытия использовалась пленка Cr, а температура и длительность отжига определялись исходным  $\rho$ . Если же необходимо было увеличить  $\rho$  и подвижность, то использовалось двухслойное покрытие Si-Cr.

**Антимонид индия.** При отжиге платин InSb с собственным окислом время жизни НЗ увеличивалось с  $10^{-7}$  до  $5 \cdot 10^{-6}$  с, плотность дислокаций снижалась с  $10^2$  до  $(4-8) \text{ см}^{-2}$ , концентрация носителей снижалась с  $2 \cdot 10^{14}$  до  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , а их подвижность возрастала от  $5 \cdot 10^5$  до  $6 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . Увеличение длительности отжига до 350 ч позволило получить бездислокационный InSb с  $n = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , временем жизни НЗ  $2 \cdot 10^{-5}$  с и подвижностью  $10^6 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . В данном случае гетерирование примесей и дефектов осуществлялось, по-видимому, за счет напряженной области на границе InSb — собственный окисел.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать предположение об универсальности процессов гетерирования примесей и дефектов, происходящих при отжиге полупроводниковых пластин с различными покрытиями. Операция отжига пластин с покрытием легко совмещается со стандартной технологией изготовления подложек, при этом покрытие наносится на пластины после резки, далее следует отжиг и операции шлифовки и полировки.

## Список литературы

- [1] Баграев Н.Т., Бочкарев Э.П., Власенко Л.С. и др. // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. 1978. Т. 14. В. 4. С. 614-617.
- [2] Лошкарев Г.В. // ФТП. 1971. Т. 5. В. II. С. 2075-2079.
- [3] Романенко В.Н., Хейфиц В.С. // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. 1973. Т. 9. В. 2. С. 190-196.
- [4] Гореленок А.Т., Груздов В.Г., Кумар Ракеш и др. // 1988. Т. 22. В. 1. С. 35-43.
- [5] Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. М., 1986. 176 с.
- [6] Крюков В.Л., Немерюк А.Г., Фурманов Г.П. и др. // Электронная техника. Материалы. 1990. В. 1. С. 49-52.
- [7] Hwang J.M., Schroder O.K. // J. Appl. Phys. 1986. V. 56. N 7. P. 2476-2487.

Физико-технический институт  
им. А.Ф.Иоффе  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
25 апреля 1994 г.