

ЛАЗЕРНО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДИФФУЗИЯ ЗОЛОТА В КРЕМНИИ

Закиров А. С., Игамбердыев Х. Т., Мамадалимов А. Т., Хабибуллаев П. К.

Исследована диффузия золота в кремнии при непрерывной лазерной обработке с применением сканирующего устройства. Установлено, что при мощности лазерного излучения 10^3 Вт/см² введение золота в кремний происходит в поле градиента температур, в котором наблюдается глубина проникновения, достигающая > 100 мкм. На основе полученных диффузионных и электрофизических характеристик предложен механизм лазерно-стимулированной диффузии золота в кремнии, учитывающий кроме высокотемпературного нагрева и фотоионизационные процессы.

Ранее [1] нами было установлено, что при непрерывной лазерной обработке (ЛО) кремния, легированного золотом, происходит увеличение электроактивной концентрации внедренных атомов более чем в 2 раза. Такое увеличение концентрации происходило только для одного глубокого уровня золота, расположенного в верхней половине запрещенной зоны, вследствие которого увеличилась фоточувствительность образцов в примесной области спектра. В настоящей работе показана возможность введения примеси золота в кремний путем лазерно-стимулированной диффузии при обработке неодимовым лазером непрерывного действия.

В ряде работ [2-4] обнаружена аномально высокая скорость диффузии примеси в глубь кристалла, что трудно объяснить с точки зрения теплового механизма лазерного воздействия. Вместе с тем попытки объяснения этого явления с помощью фотостимулированной диффузии не получили достаточной поддержки, поскольку ускорение диффузии происходит лишь в том случае, когда поверхность образца оплавляется, так как в твердой фазе существенного перераспределения или внедрения примеси не происходило [2]. Однако позднее в [3] сообщалось о диффузии золота в кремний, стимулированной светом при импульсной фотонной обработке, и установлено, что введение золота при этом происходит путем фотостимулированной диффузии. Причем температура нагрева кристаллов оставалась достаточно низкой. При фотонном лазерном воздействии, помимо сильной фотоионизации, возникают и другие факторы: высокотемпературный нагрев, возникновение термоупругих и электрических полей, ударная волна и т. д., которые могут оказать влияние на диффузию примесных атомов. Какой из этих факторов является доминирующим при лазерно-стимулированной диффузии, остается пока не ясным, поэтому в данной работе исследованы особенности диффузии атомов золота в кремнии при лазерном воздействии.

1. Методика экспериментов и результаты

В качестве исходных образцов были использованы образцы кремния *n*- и *p*-типа, выращенного по методу Чохральского, с удельным сопротивлением $\rho \approx \approx 10$ и 100 Ом·см. Перед ЛО пластины подвергались тщательной химико-механической обработке, в которой с каждой стороны снимались слои не менее 50 мкм. Окончательные размеры образцов составляли $10 \times 5.0 \times 0.6$ мм. Диффузия золота проводилась из слоя толщиной ~ 0.4 мкм, напыленного в

вакууме на поверхность пластин. Воздействие лазерного излучения подвергались также контрольные образцы, на поверхность которых золота не напылялось.

ЛО проводилась непрерывным излучением ($\lambda = 1.06$ мкм) с применением сканирующего устройства, что позволило равномерно обработать всю поверхность пластин. Мощность падающего на образец излучения менялась путем фокусировки лазерного пятна в пределах $4 \cdot 10^4$ — $2 \cdot 10^5$ Вт/см², а время экспозиции, определяемое как отношение диаметра пятна к его скорости перемещения, составляло ~ 7 мс. Температура образцов рассчитывалась нами из одномерного уравнения теплопроводности [6], полученного для однофотонного возбуждения в диффузионном приближении. При этом учитывалось, что и потери тепла с поверхности намного меньше мощности падающего излучения и коэффициенты теплопроводности и теплоемкости пленки и подложки отличаются на границах незначительно. Как показывают расчеты, при использованных мощностях ЛО температура образцов на поверхности достигает ~ 1180 °С, а глубина нагреваемого слоя составляет ~ 500 мкм [7]. Необходимо отметить, что полученные значения достигаемой температуры образцов ЛО имели незначительные расхождения с расчетными, правильность которых подтверждается по началу оплавления поверхности кремния.

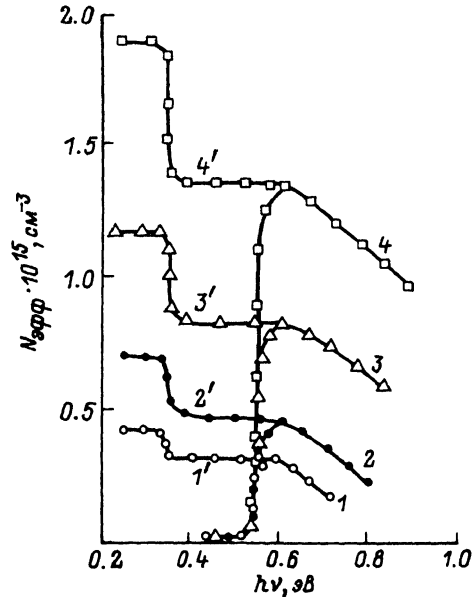
После проведения ЛО непродиффундировавшее золото удалялось шлифованием и травлением в смеси $\text{3HNO}_3 + \text{1HF}$. Для емкостных измерений создавались барьеры Шоттки, так что дополнительной термообработки при этом не производилось. Распределение атомов золота по глубине после ЛО определялось при послойном снятии поверхности и измерении удельного сопротивления, а другие параметры — измерениями фотопроводимости (ФП) и фотоемкости (ФЕ) в сочетании с нейтронно-активационным анализом. Последнее позволило судить о достоверности информации, касающейся соотношения электрически активных и неактивных атомов примеси золота в кремнии.

Исследования ФП и ФЕ в контрольных образцах показали, что воздействие лазерного излучения с мощностью $2 \cdot 10^5$ Вт/см² приводило к возникновению глубокого уровня, расположенного в нижней половине запрещенной зоны, с энергией $E_v + 0.42$ эВ. Причем данный центр возникает преимущественно в образцах со шлифованной поверхностью и имеет донорную природу, его концентрация составляла $3 \cdot 10^{13}$ см⁻³. Поэтому в дальнейших экспериментах были использованы образцы с химически полированной поверхностью, в которых возникновение данного центра не было обнаружено.

Воздействие лазерного излучения на образцы кремния с пленкой золота на поверхности приводило к увеличению ρ до значений $(1-4) \cdot 10^3$ Ом·см для p -кремния и $(2-8) \cdot 10^4$ Ом·см для n -кремния соответственно в отличие от контрольных. Отметим, что увеличение ρ до таких значений происходило после нескольких проходов сканирования по всей поверхности образца. Кроме того, увеличение кратности сканирования приводило не только к возрастанию ρ , но и одновременно к увеличению глубины проникновения примеси. Установлено, что при достижении кратности сканирования до 24 глубина проникновения атомов золота достигала 100 мкм и более.

Диффузионные профили в кремнии, полученные в результате ЛО, были оценены исходя из концентрационного распределения золота по глубине образца, и найдено, что они представляют собой обычное распределение и описываются erf-функцией. В условиях когерентного лазерного воздействия коэффициент диффузии D золота для n -кремния соответствует значению $(1.2-1.4) \cdot 10^{-6}$ см²/с, а для кремния p -типа $D = (2.4-2.8) \cdot 10^{-6}$ см²/с. Эти значения превышают D золота в кремнии, полученного для термической диффузии (1150 °С), на 2 порядка [8]. Необходимо отметить и тот факт, что при малых мощностях лазерного излучения заметного проникновения и концентраций атомов золота в кремний нами не обнаружено, хотя используемая мощность намного превышала те мощности излучения,

Рис. 1. Спектры ФЕ (1—4) и ИФЕ (1'—4') *n*-Si, легированных золотом при различной кратности ЛО с мощностью излучения $2 \cdot 10^5$ Вт/см².



был немонотонным, т. е. при $h\nu > 0.62$ эВ емкость диода уменьшалась в связи с тем, что для центра E_1 $\kappa_p \gg \kappa_n$ (κ_p , κ_n — сечения фотоионизации дырок и электронов соответственно), что не противоречит данным [9]. В *p*-Si с пленкой золота на поверхности после ЛО с мощностью излучения $2 \cdot 10^5$ Вт/см² в спектре ФЕ наблюдается рост емкости при $h\nu > 0.34$ эВ, что соответствует донорному центру с $E_2 = E_v + 0.34$ эВ. В таблице приведены

Концентрации общерастворенных и электрически активных атомов золота в кремнии в зависимости от кратности ЛО

Кратность сканирования	Общая концентрация, см ⁻³	Концентрация заряженных центров в CO ₂ , см ⁻³			ТО 1150 °С, 1 ч	
		полная	$E_c - 0.54$	$E_v + 0.34$	общая	электрически активная
6	$0.7 \cdot 10^{15}$	$0.4 \cdot 10^{15}$	$0.3 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{14}$	$9 \cdot 10^{16}$	$1.7 \cdot 10^{14}$
12	$1.2 \cdot 10^{15}$	$0.7 \cdot 10^{15}$	$0.47 \cdot 10^{15}$	$2.3 \cdot 10^{14}$		
18	$1.9 \cdot 10^{15}$	$1.21 \cdot 10^{15}$	$0.85 \cdot 10^{15}$	$3.5 \cdot 10^{14}$		
24	$2.8 \cdot 10^{15}$	$1.9 \cdot 10^{15}$	$1.34 \cdot 10^{15}$	$5.6 \cdot 10^{14}$		

общая концентрация растворенных и электрически активных атомов золота в кремнии и концентрации для каждого уровня в отдельности, определенные из нейтронно-активационного анализа и емкостных измерений. Как видно, увеличение кратности ЛО приводит к росту концентрации внедренных атомов, при этом концентрация центра E_1 всегда больше концентрации центра E_2 . Здесь же для сравнения приведены значения концентраций для атомов золота, введенных для обычной термической диффузии ($T = 1150$ °С и $t = 1$ ч). Отметим тот факт, что концентрации растворенных и активных атомов при термической диффузии отличаются между собой на 2 порядка и несколько ниже концентрации активных центров, получаемых при ЛО, хотя время проведения термической диффузии превышает общее время воздействия ЛО на несколько порядков. Кроме того, в термически легированных образцах,

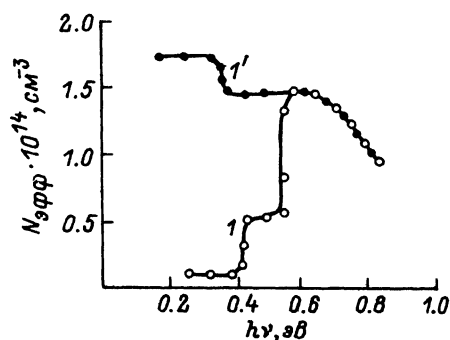


Рис. 2. Спектры ФЕ (I) и ИФЕ (I') *n*-Si, легированного золотом при термической обработке $T = 1100^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин.

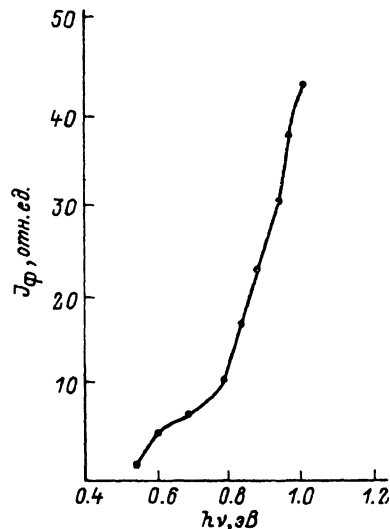


Рис. 3. Спектр фотопроводимости кремния, компенсированного золотом при ЛО.

помимо глубоких уровней золота, наблюдается также образование центра с $E_t = E_c - 0.41$ эВ акцепторной природы (рис. 2), который, как предполагается, обусловлен термообработкой [10].

Спектральная зависимость фотопроводимости измерялась при $T = 77$ К в *n*-Si, компенсированном золотом после ЛО. Как видно из рис. 3, заметная фоточувствительность образцов в примесной области наблюдается при $h\nu \geq 0.54$ эВ, т. е. фотоответ определяется акцепторным уровнем золота. В целом спектр имеет монотонный вид. При освещении образца собственным светом ИК гашения не наблюдается, что, вероятно, означает отсутствие центров рекомбинации. В *p*-Si, компенсированном золотом, длинноволновая граница ФП расположена при $h\nu \geq 0.34$ эВ, что согласуется с энергией ионизации, определенной из ФЕ.

2. Обсуждение результатов

Известно [4], что при использовании миллисекундного импульса или сканирующего лазерного излучения из вышеперечисленных факторов доминирующим является нагрев поверхностного слоя полупроводника. Поэтому, на наш взгляд, введение золота в кремний при ЛО происходит преимущественно за счет высокотемпературного нагрева, происходящего из-за сильного поглощения лазерного излучения. При этом диффузионное перераспределение примесей происходит в условиях большого температурного градиента, сопровождающего неоднородный нагрев. При этом в полупроводнике возникают потоки фононов, которые увлекают атомы примеси. Тогда скорость движения примесного атома можно записать в виде [11]

$$V = \frac{D}{kT} (F_T + F_G),$$

где F_T и F_G — силы, действующие на примесный атом в поле градиента температур и упругих деформаций соответственно, k — постоянная Больцмана. Учитывая непрерывность ЛО, можно принять $F_T > F_G$. Тогда направление потока примеси

противоположно направленно градиенту температуры, т. е. примесь диффундирует из горячих мест в холодные, что нами в экспериментах и наблюдается. Вместе с тем отличительную скорость диффузии от термической, по-видимому, можно объяснить вкладом влияния фотоионизационных процессов, имеющихся также при ЛО. Ясно, что кроме термически возбужденных фононов при ЛО, в результате фотон-фононных процессов (через промежуточные электронные состояния) могут возникать дополнительные возбужденные фононы, которые приводят к увеличению амплитуды колебаний атомов. Следовательно, в этих условиях возрастает вероятность их миграции в кристалл, что будет происходить либо по вакансионному, либо по междоузельному механизму. Очевидно, что при ЛО в поверхностных слоях возникает большая концентрация вакансий. В результате наряду с миграцией атомов должны протекать и процессы диффузии вакансий с поверхности в объем. Оценки показывают [12], что за полное время действия ЛО и развиваемой при этом температуре диффузионная длина проникновения вакансий не превышает ~ 5 мкм. Из чего следует, что при данных условиях ЛО диффузия атомов протекает не по вакансионному механизму. Для этого механизма скорость диффузии должна быстро уменьшаться, поскольку по мере удаления от поверхности концентрация вакансий падает, и процесс диффузии тормозится [4]. При этом профиль распределения атомов примеси должен характеризоваться крутым обрывом на неглубоких слоях. Отсутствие глубоких уровней, характерных для вакансионных комплексов, с одной стороны, и вытянутые профили распределения — с другой, по-видимому, указывают на междоузельный механизм диффузии золота в кремнии при ЛО. Вместе с тем высокая скорость нагрева и, следовательно, охлаждения, сравнимая с эффектом закалки, вероятно, и объясняет большую концентрацию электрически активных центров по сравнению с термически легированными образцами, как это следует из таблицы.

Таким образом, проведя аналогичные сравнения с [5] о наиболее важных полученных результатах, отметим: 1) диффузия наблюдается при достаточно высокой интенсивности лазерного излучения и, следовательно, высоких температурах; 2) профили распределения концентраций описываются erfс-функцией и достигают достаточно глубоких слоев; 3) скорость введения доноров в *p*-Si превышает скорость введения акцепторов в *n*-Si, однако концентрация активных центров с глубокими уровнями в *n*-Si больше, чем в *p*-Si; 4) фоточувствительность кремния, легированного лазерным излучением, выше, чем термически легированных образцов; 5) диффузия при ЛО не сопровождается образованием вакансионных комплексов (вакансия—кислород, вакансия—мелкая примесь). Эти закономерности, по нашему мнению, свидетельствуют о том, что при используемых условиях ЛО происходит диффузия золота в кремний, в результате которой существенно меняются электрофизические и емкостные свойства исходного кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Вахабов Д. А., Закиров А. С., Игамбердыев Х. Т., Кузибаев Х., Мамадалимов А. Т., Махкамов Ш., Хабибуллаев П. К. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 4. С. 747—749.
- [2] Хайбуллин И. Б., Смирнов Л. С. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 4. С. 569—592.
- [3] Джафаров Т. Д. Фотостимулированные процессы в полупроводниках. М., 1984. 136 с.
- [4] Качурин Г. А., Нидаев Е. В. // ФТП. 1977. Т. 11. В. 3. С. 603—606.
- [5] Капустин Ю. А., Колокольчиков Б. М., Сवेशников А. А. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 2. С. 318—322.
- [6] Броудай Н., Мерей Дж. Физические основы микротехнологии. М., 1985. 496 с.
- [7] Антоненко А. Х., Герасименко Н. Н., Двуреченский А. В., Смирнов Л. С., Цейтлин Г. М. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 1. С. 139—140.
- [8] Болтакс Б. И., Бахадырханов М. К., Городецкий С. М., Куликов Г. С. Компенсированный кремний. Л., 1972. 124 с.
- [9] Капитонова Л. М., Костина Л. С., Лебедев А. А., Мамадалимов А. Т., Махкамов Ш. // ФТП. 1974. Т. 8. В. 3. С. 468—470.

- [10] Акулович Н. И., Петров В. Д., Ткачев В. Д. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 3. С. 608—611
[11] Воронков В. П., Гурченко Г. А. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 10. С. 1831—1834.
[12] Барановский П. И., Клочков В. П., Потыкевич И. В. Полупроводниковая электроника. Справочник. Киев, 1975. 703 с.

Отдел теплофизики
Ташкент

Получена 2.09.1991
Принята к печати 13.02.1992
