

05:06;07;12

## Лазерная имплантация и диффузия магния в кремний

© В.М. Арутюнян, А.П. Ахоян, З.Н. Адамян, Р.С. Барсесян

Ереванский государственный университет,  
375049 Ереван, Армения

E-mail: vladimir@www.physdep.r.am (Aroutiounian)

(Поступило в Редакцию 21 апреля 2000 г.)

Представлены экспериментальные результаты лазерно-стимулированной диффузии ("имплантации") атомов магния в кремний. Показано, что облучение неодимовым лазером ( $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ ,  $\tau \sim 0.4 \text{ms}$ ) приводит к увеличению растворимости и коэффициента диффузии магния в кремний. Исследованы вольт-амперные, вольт-фарадные характеристики, а также спектры термостимулированных токов кристаллов  $\langle\text{Si} + \text{Mg}\rangle$ .

Интерес к приемникам инфракрасного (ИК) излучения, работающих в диапазоне оптических окон пропускания атмосферы (3–5 и 8–14  $\mu\text{m}$ ), до сих пор очень велик. Характеристики полупроводниковых примесных ИК приемников, их эффективность во много определяются свойствами, которые приобретает полупроводник при введении в него той или иной примеси. Это в первую очередь — глубина залегания уровней в запрещенной зоне, сечение захвата носителей заряда на них, а следовательно, времена жизни электронов и дырок, сечение фотоионизации, концентрация примеси, находящейся в электрически активном состоянии [1].

Для создания фотоприемников, работающих в вышеуказанных диапазонах длин волн, в последние годы в качестве базового материала особое значение приобретает кремний, легированный примесями с глубоким и мелкими уровнями, что обусловлено его высокой технологичностью, относительно большими значениями концентраций электрически активных атомов примесей. Однако, несмотря на большие достижения кремниевой технологии, легирование кремния определенными примесями традиционными методами часто затруднено. Поэтому в современной полупроводниковой электронике широко применяются (хотя бы на отдельных технологических этапах) фотонные технологии, в том числе излучение оптических квантовых генераторов-лазеров [2–5].

Известно, что для инфракрасных приемников диапазона 8–14  $\mu\text{m}$  на основе кремния хорошим легирантом является магний (Mg), который будучи примесью внедрения ведет себя как гелиоподобный двойной донор с энергиями ионизации  $E_c$ , равными 0.107 и 0.25 eV для нейтрального ( $\text{Mg}^0$ ) и однократно ионизированного ( $\text{Mg}^+$ ) донорного состояния [6–8].

Измерения эффекта Холла [8] выявили также 4 мелких донорных уровня с энергиями ионизации 0.04, 0.055, 0.08 и 0.093 eV. Уровни 0.055 и 0.093 eV получены авторами [9] из измерений спектров фотопроводимости. Последний уровень, так же как и отмеченные глубокие уровни, подтверждается теорией [10]. Холловские измерения, проведенные в [7] на кремнии *n*-типа с примесью Mg, выявили два разных по своим электрическим свойствам состояния, которые могут проявлять ионы магния. Первое — амфотерное с акцепторным уровнем

$E_c = 0.115 \text{eV}$ , а второе состояние характеризуется донорным уровнем  $E_c = 0.227 \text{eV}$ .

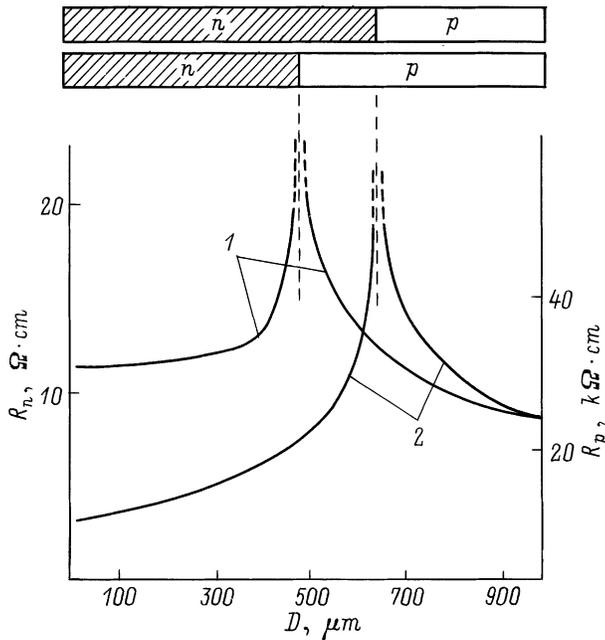
Воспроизводимость результатов, однородность и степень легирования сильно зависят от выбора источника диффузии, температуры диффузионного отжига и скорости охлаждения после отжига. Однако примесь Mg очень трудно ввести в кремний в процессе выращивания из-за малого коэффициента сегрегации и высокого значения упругости паров магния при температуре плавления кремния. Эти обстоятельства стимулируют поиск новых технологических методов легирования кремния атомами магния ( $\text{Si}\langle\text{Mg}\rangle$ ).

Известно, что при облучении полупроводниковых материалов лазерным излучением с плотностью энергии  $W \sim 1 \text{J/cm}^2$  наблюдается ряд неравновесных процессов, характеризующихся ускоренной миграцией примесных атомов за время коротких лазерных импульсов [2].

В настоящей работе сообщается о лазерной "имплантации" магния в кремний с целью создания фоторезисторов инфракрасного диапазона на основе  $\text{Si}\langle\text{Mg}\rangle$ . В качестве исходного материала использовались пластины *p*-Si(111) толщиной  $\leq 1.0 \text{mm}$  с удельным сопротивлением  $\rho \sim 20\text{--}40 \text{k}\Omega\text{-cm}$ , выращенные методом бестигельной зонной плавки. На поверхность предварительно химически обработанных, очищенных пластин в вакууме  $4 \cdot 10^{-5} \text{mm Hg}$  термически напылялся магний. Подобранные скорости напыления и температура подложки ( $T = 250^\circ\text{C}$ ) обеспечивали хорошую адгезию при толщине напыленного слоя  $\sim 0.2 \mu\text{m}$ .

После этого образцы с напыленной стороны подвергались облучению сфокусированным лучом неодимового лазера (длина волны  $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ ), работающего в режиме свободной генерации (длительность импульса  $\tau \sim 0.4 \text{ms}$ ).

Плотность энергии излучения выбиралась исходя из оценки температуры нагрева поверхности образца по зависимости температуры от энергии и времени воздействия импульса лазера [2,3,11]. При плотностях энергии излучения  $W \sim 1.5 \text{J/cm}^2$  поверхность образца разогревалась до температуры эвтектики магния с кремнием (температура эвтектики  $\text{MgSi}$  с 36.61 wt% Si равна приблизительно  $950^\circ\text{C}$  [12]) и в результате под микроскопом хорошо наблюдалось оплавление поверхности образца.



**Рис. 1.** Профиль удельного сопротивления и глубина залегания  $n$ - $p$ -перехода необлученной (1) и облученной (2) частей кристалла.

Отметим, что при меньших плотностях энергии излучения нами не было обнаружено образование эвтектики  $Mg_2Si$  с 58 wt% Si (температура эвтектики  $\sim 637^\circ C$  [12]). Половина площади образца подвергалась облучению путем сканирования лазерного луча по поверхности, что осуществлялось передвижением предметного столика по двум координатным осям. Другая половина кристалла оставалась необлученной. После лазерного облучения образцов, в ходе которого на их поверхности, по всей вероятности, образовывалась эвтектика  $MgSi$  кремниевой подложки и напыленной магниевой пленки, образцы помещались в диффузионную камеру с непрерывным потоком инертного газа и проводилась обычная термическая диффузия при температуре  $T = 1200^\circ C$  в течение 10 h.

После диффузии образцы быстро охлаждались путем погружения пластин в воду при комнатной температуре. Затем образцы подвергались механической и химической обработке. Контроль типа проводимости образцов со стороны напыления пленки показал, что по всей площади пластин тип проводимости изменился с  $-p$  на  $-n$ . На обратной стороне пластин тип проводимости остался прежний  $p$ -тип, что был и до диффузии. Для определения глубины диффузии атомов Mg образцы подвергались косому шлифу, после чего вновь определялся тип проводимости уже по глубине образца. Оказалось, что глубина диффузии атомов Mg, определяемая по расположению  $n$ - $p$ -перехода, в облученной лазерным излучением части кристалла составляла  $L^* \sim 650 \mu m$ , а в необлученной части  $L \leq 500$  (где  $L^*$  и  $L$  — глубины залегания  $n$ - $p$ -переходов в облученной и необлученной

частях пленки соответственно). При этом в облученной части кристалла удельное сопротивление, определенное четырехзондовым методом, меньше, чем в необлученной части (рис. 1).

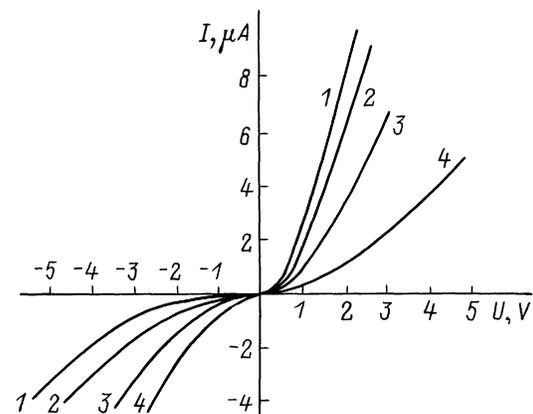
Наблюдаемое смещение границы легированного слоя и увеличение удельной проводимости для облученной части кристалла можно объяснить, полагая, что 1) под действием лазерного облучения на поверхности кристаллов образуются силициды магния, например  $MgSi$ , который при термодиффузии может проявить себя как неограниченный источник примеси [13]; 2) на поверхности структур при облучении образуется жидкая фаза, в которой, как известно, коэффициент диффузии примеси намного больше, чем в монокристаллическом кремнии; если объяснить смещение границы глубины легирования кремния магнием только повышением значения коэффициента диффузии в жидкой фазе, тогда из соотношения

$$L^* - L = \sqrt{D\tau}$$

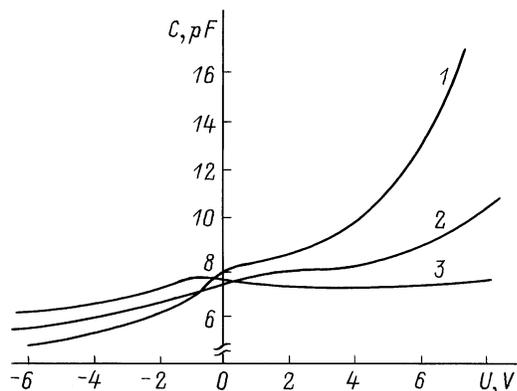
(где  $D$  — коэффициент диффузии,  $\tau$  — длительность импульса) следует, что коэффициент диффузии в расплаве на несколько порядков должен превышать известные значения; 3) лазерное облучение приводит к генерации дефектов (например, вакансий кремния), по которым не только ускоряется диффузия [14,15], но и увеличивается предельная растворимость электрически активных атомов магния [4]. Не исключена также возможность атермической, фотостимулированной, диффузии [16].

Для выявления характерных особенностей и преимуществ используемой здесь лазерной технологии были исследованы вольт-амперные (ВАХ) и вольт-фарадные характеристики (ВФХ), а также спектры термостимулированных токов (ТСТ) кристаллов кремния с напыленной магниевой пленкой ( $(Si+Mg)$ ), облученных лазерным излучением с разными плотностями энергии. Электрические контакты создавались сплавлением сплава  $Au + 1\% Sb$  и  $Al$  на  $-n$ - и  $-p$ -стороны образцов соответственно.

Как видно из рис. 2, где представлены вольт-амперные характеристики, облучение с плотностью энергии



**Рис. 2.** Вольт-амперные характеристики облученных структур  $(Si+Mg)$ . Облучение с плотностями энергии  $W$ ,  $J/cm^2$ : 1 — 1.8, 2 — 2.4, 3 — 2.8, 4 — 3.3.



**Рис. 3.** Вольт-фарадные характеристики облученных структур  $\langle \text{Si}+\text{Mg} \rangle$ . Облучение с плотностями энергии  $W$ ,  $\text{J}/\text{cm}^2$ : 1 — 1.8, 2 — 2.4, 3 — 2.8.

$W = 1.8 \text{ J}/\text{cm}^2$  приводит к образованию выпрямляющей структуры. Дальнейшее увеличение плотности энергии приводит к ухудшению выпрямляющих свойств образцов, что может быть связано как с образованием разных фаз силицидов магния ( $\text{Mg}_2\text{Si}$  или  $\text{MgSi}$ ) при плотностях энергии  $W \sim 1.8\text{--}2.5 \text{ J}/\text{cm}^2$ , так и испарением магния с приповерхностной области образцов при больших плотностях энергии (при  $W > 2.5 \text{ J}/\text{cm}^2$  наблюдается оплавление кремния). Наблюдаемая разность напряжений, при которых ток прямой ветви начинает быстро расти, может быть связана с образованием различных фаз силицидов магния с разными величинами высоты потенциального барьера. Отсутствие насыщения тока на обратных ветвях ВАХ, вероятно, связано с утечками через переход, обусловленными неоднородностью лазерного пучка по площади.

Результаты исследований ВФХ облученных образцов при частоте 1 МГц приведены на рис. 3. Из сопоставления рис. 2 и 3 видно, что при облучении с  $W = 1.8 \text{ J}/\text{cm}^2$ , при котором получено наилучшее выпрямление, ВФХ близка к теоретической (рис. 3, кривая 1). Из этой зависимости был рассчитан концентрационный профиль  $N(x)$  ионизированных примесных атомов [17]. Из соотношения

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2 N(x)} \left( U - U_0 + \frac{kT}{e} \right),$$

где  $A$  — площадь исследуемого варактора,  $U_0$  — высота барьера на контакте металл–полупроводник,  $U$  — обратное напряжение,  $x = (e\epsilon_0 A)/C$ , методом дифференцирования получаем

$$N(x) = -\frac{C^3}{e\epsilon\epsilon_0 A^2} \left( \frac{dC}{dU} \right)^{-1}.$$

На рис. 4 приведена рассчитанная зависимость  $N(x)$ , из которой видно, что в приповерхностной области кристаллов концентрация примесных атомов составляет  $N \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , что превышает известные значения предельной растворимости магния в кремний [1].

Для измерения спектров ТСТ в области температур 80 К и выше использовался азотный криостат, снабженный оптическими окнами, в котором образец находился в тепловом контакте с медным блоком, снабженным нагревателем, что позволяло плавно изменять температуру образца. Скорость нагрева кристалла при измерении температурной зависимости тока в указанном интервале температур составляла  $\sim 0.4 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ .

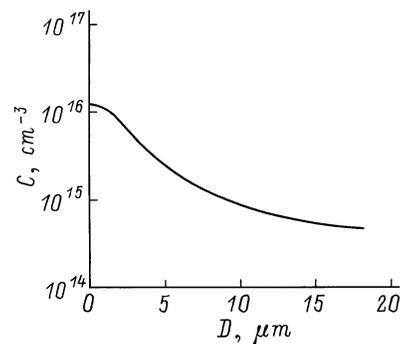
Исследование спектров ТСТ проводилось по следующей методике [18]. Образец помещался в вакуумный криостат, охлаждался жидким азотом, а затем возбуждался светом из области собственного поглощения. После этого образец нагревался в темноте с постоянной скоростью и регистрировалось изменение тока с изменением температуры. Сравнение результатов таких измерений с измерениями, проведенными без предварительного низкотемпературного возбуждения полупроводника светом, позволяет обнаружить пики ТСТ, связанные с опустошением ловушек. Из полученных результатов можно определить положение соответствующих энергетических уровней в запрещенной зоне. В ряде случаев удается также точно определить концентрацию ловушек и сечение захвата носителей в них.

При определенных условиях интенсивность термостимулированного тока на начальном участке нарастания можно представить в виде

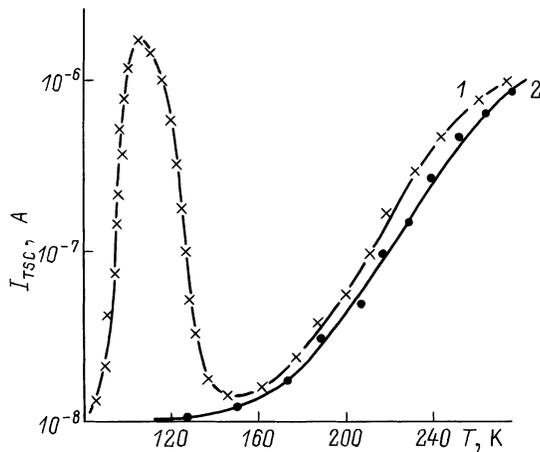
$$I \sim \exp(-E_i/kT), \quad (1)$$

где  $E_i$  — глубина ловушки, отсчитываемая от края ближайшей разрешенной зоны [18].

Результаты исследования спектров ТСТ облученных образцов кремния с напыленной магниевой пленкой  $\langle \text{Si}+\text{Mg} \rangle$  представлены на рис. 5. Как видно, после облучения кристаллов  $\langle \text{Si}+\text{Mg} \rangle$  в спектре ТСТ появляется токовый пик при  $T_{\text{max}} = 105 \text{ K}$ , обусловленный образованием локального центра. Отметим, что лазерное облучение контрольных образцов кремния (без напыленного магниевого слоя) не приводит к появлению пика на спектрах ТСТ, что свидетельствует о том, что пик при  $T_{\text{max}} = 105 \text{ K}$  связан с "имплантацией" магния в кремний. Определенный, согласно формуле (1), по начальному участку нарастания спектра ТСТ (рис. 5, кривая 1) энергетический уровень этого центра составляет  $E_c - 0.13 \text{ eV}$ ,



**Рис. 4.** Концентрационный профиль примесных атомов магния.



**Рис. 5.** Спектры термостимулированных токов облученных  $\langle\text{Si}+\text{Mg}\rangle$  кристаллов: 1 — с засветкой, 2 — без засветки.

а глубина уровня, задающего равновесную проводимость облученных образцов, определенная из спектра ТСТ (рис. 5, кривая 2), равна  $E_c = 0.28$  eV. Эти данные хорошо согласуются с известными в литературе значениями энергетических уровней магния в кремнии [6–8].

Таким образом, на основе проведенных исследований можно утверждать, что предварительное лазерное облучение кристаллов  $\langle\text{Si}+\text{Mg}\rangle$  приводит к увеличению глубины проникновения атомов магния в кремний. При определенных интенсивностях облучения наблюдается изменение типа проводимости и появление выпрямляющих вольт-амперных характеристик. Рассчитанный из вольт-фарадных характеристик концентрационный профиль показывает, что концентрация атомов магния в приповерхностном слое превышает известные в литературе значения концентрации электрически активных атомов магния. Анализ спектров термостимулированных токов показал, что лазерное облучение образцов  $\langle\text{Si}+\text{Mg}\rangle$  приводит к появлению локальных центров с энергиями ионизации  $E_c = 0.13$  и  $0.28$  eV.

## Список литературы

- [1] Гаспарян Ф.В., Адамян З.Н., Арутюнян В.М. Кремниевые фотоприемники. Ереван: ЕГУ, 1989. 362 с.
- [2] Фистуль В.И., Павлов А.М. // ФТП. 1983. Т. 17. Вып. 5. С. 854–858.
- [3] Хайбулин И.Б., Смирнов Л.С. // ФТП. 1985. Т. 19. Вып. 4. С. 569–591.
- [4] Двуреченский А.В., Качурин Г.А., Нидаев Е.В., Смирнов Л.С. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. М., 1982. 208 с.
- [5] Карпов С.Ю., Ковальчук Ю.В. // ФТП. 1986. Т. 20. Вып. 11. С. 1945–1966.
- [6] Chen J.W., Milnes A.G. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1980. Vol. 10. P. 157.
- [7] Ohta E. and M. Sakata // Solid-State Electron. 1979. Vol. 22. P. 677.
- [8] Liu A.L. // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 53. P. 6989.
- [9] Kleverman M., Bergman K., Grimmeis H.G. // Semicond. Sci. Technol. 1986. Vol. 1. P. 49.
- [10] Janzen E., Sterdman R., Grossman G. Grimmeis H.G. // J. Phys. Rev. 1984. Vol. 29B. P. 1099.
- [11] Wang J., Wood R., Pronko P. // Appl. Phys. Lett. 1978. Vol. 33. P. 455.
- [12] Hensen M., Anderko K. Constitutions of Binary Alloys. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1958. P. 1488.
- [13] Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1961. 462 с.
- [14] Винецкий В.Л., Чайка Г.Е. // ФТП. 1982. Т. 24. Вып. 7. С. 2170–2176.
- [15] Стрекалов В.Н. // ФТП. 1986. Т. 20. Вып. 2. С. 361–363.
- [16] Вихнин В.С., Шейнкман М.К. // ФТП. 1985. Т. 19. Вып. 9. С. 1577–1584.
- [17] Павлов Л.В. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. М.: Высшая школа, 1987. 240 с.
- [18] Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М.: Мир, 1977. 562 с.