Исследование диффузии и электрофизических свойств эрбия, тулия, самария и иттербия в кремнии

Д.Э. Назиров*, М.Ф. Жураева, Ш.Ю. Фармонова

Национальный университет Узбекистана, Вузгородок, улица Университетская, дом 4, 100174 Ташкент, Узбекистан

Получена 09.01.2020

* Corresponding author: e-mail dnazirov2004@mail.ru

Исследования диффузии, растворимости и электрофизических свойств редкоземельных элементов эрбия, тулия, самария и иттербия в кремнии проведены в различных средах отжига для широкого интервала температур (1100-1250°C) комплексными методами меченых атомов, авторадиографии, измерения электропроводности и эффекта Холла, изотермической релаксации емкости и тока,. Установлены диффузионные параметры, растворимость и выявлена мелкая акцепторная природа на поверхности и в объеме кремния *n*-типа исследованных примесей редкоземельных элементов в кремнии. Вид распределения Er, Tm, Sm и Yb в кремнии представляет собой резко спадающую кривую, удовлетворительно аппроксимируемую *erfc*-функцией, соответствующей решению уравнения Фика для диффузии из постоянного источника в полуограниченное тело. Предполагается, что примеси РЗЭ Er, Tm, Sm и Yb (элементы третьей группы периодической системы), исследованные нами, являются примесями замещения и диффундируют по узлам кристаллической решетки (вакансионный механизм диффузии) кремния.

Ключевые слова: диффузия, растворимость, эрбий, тулий, самарий, иттербий, кремний *n*-типа, методы меченых атомов, авторадиографии, измерения электропроводности и эффекта Холла, изотермической релаксации емкости и тока.

By the complex methods of labeled atoms (^{169}Er, ^{170}Tm, ^{153}Sm и ^{175}Yb), autoradiography, measurements of electrical conductivity and Hall effect, isothermal relaxation of capacitance and current, diffusion, solubility and electro-physical properties of rare-earth elements: erbium, thulium, samarium and ytterbium in silicon were studied in various annealing media and for a wide temperature range (1100–1250°C). Diffusion parameters, solubility were established, and a small acceptor nature of the studied rare-earth impurities of erbium, thulium, samarium, and ytterbium was revealed on the surface and in the bulk of *n*-type silicon. The distributions of Er, Tm, Sm и Yb in silicon are the sharply decreasing curves satisfactorily approximated by the erfc-function corresponding to the solution of the Fick equation for the diffusion from a constant source into a semi-restricted body. It is assumed that impurities of Er, Tm, Sm and Yb under investigation are the substitutional impurities and they are diffused by the vacancy mechanizm.

Keywords: Diffusion, solubility, erbium, thulium, samarium, ytterbium, n-type silicon, methods of labeled atoms, autoradiography, measurement of electrical conductivity and the Hall effect, isothermal relaxation of capacitance and current.

I. Введение

Как известно, кремний легированный редкоземельными элементами (РЗЭ), привлекает все большее внимание исследователей как перспективный материал для оптоэлектроники. Это обуславливается перспективой применения Si<РЗЭ> структур в кремниевой оптоэлектронике в качестве источников света, например, для Si<Er> на длине волны 1.54 μm, соответствующей минимуму потерь и дисперсии волоконно-оптических линий связи, так и с точки зрения особенностей структур электронных оболочек этой группы элементов. Эффективность же примесей РЗЭ в кремнии, проявление оптических свойств структур зависит от спектра оптически и электрически активных центров, содержащих РЗЭ, общей концентрации и механизма диффузии редкоземельных элементов [1-5].

II. Методика эксперимента и технология

Целью настоящей работы является комплексное исследование диффузии, растворимости и электрофизических свойств примесей РЗЭ эрбия, тулия, самария и иттербия в кремнии. На поверхность образцов кремния *n*-типа с удельным сопротивлением ρ = 15 Ωсм напылялся металлический слой радиоактивного изотопа эрбия ^{169}Er, тулия ^{170}Tm, самария ^{153}Sm и иттербия ^{175}Yb или наносился из раствора слой хлорида эрбия, тулия, самария и иттербия, меченного радиоактивным изотопом эрбия ^{169}Er, тулия ^{170}Tm, самария ^{153}Sm и иттербия ^{175}Yb, также и в других партиях образцов кремния (площадь образцов ~1.5÷2.5 см^2, толщина ~350÷380 μm). Для электрических исследований диффузантами являлись стабильные изотопы металлического эрбия, тулия, самария и иттербия, или соли трёхвалентных хлорида эрбия, тулия, самария и иттербия. Диффузионный отжиг проводился на воздухе в вакуумированных ампулах (~10^{-5}÷10^{-7} мм рт. ст.), а также в откачанных ампулах в атмосфере аргона в интервале температур 1100÷1250°C.

Длительность диффузионного отжига менялась в зависимости от температуры диффузии от 5 до 48 часов. После диффузионного отжига образцы многократно промывали в плавиковой кислоте, царской водке, а также в кипящей смеси H_2O_2:HCl. После этого края образца зачищали на глубину ~100 μm, значительно превышающую глубину диффузии (~10 μm).

Профиль диффузантов определяли методом секционирования – стравливания тонких слоев (в растворе HF:HNO_3 = 1:50 с промывкой в смеси H_2O_2:HCl) и измерения остаточной активности образца. Остаточную активность образца измеряли на установке малого фона УМФ-1500М с β-счетчиком СБТ-11. Идентификацию энергетических спектров примесей РЗЭ ^{169}Er, ^{170}Tm, ^{153}Sm и ^{175}Yb также осуществляли измерением на анализаторе импульсов АИ-1024 (в ФТИ РАН, Санкт-Петербург). Толщину снятых слоев (0.05÷0.5 μm) определяли взвешиванием образца.

III. Описание результатов

Авторадиограммы, полученные до и после отжига, а также в процессе снятия слоев свидетельствовали о равномерном распределении примесей ^{169}Er, ^{170}Tm, ^{153}Sm и ^{175}Yb по сечению образца и об отсутствии включений. В предположении, что соблюдается закон Фика и что поверхностная концентрация примеси не изменяется со временем (диффузия из постоянного источника в полуограниченное тело), определен коэффициент диффузии (D) примесей ^{169}Er, ^{170}Tm, ^{153}Sm и ^{175}Yb в кремнии.

С этой целью экспериментальная кривая остаточного количества примеси, аппроксимировалась теоретической кривой для диффузии из постоянного источника:

$$Q(x) = 2C_0\sqrt{Dt}\ \mathrm{erfc}(x/2\sqrt{Dt}), \qquad (1)$$

здесь C_0 – поверхностная концентрация, x – суммарная толщина снятых слоев, t – время диффузии. Профиль концентрации носителей заряда определялся методами измерения проводимости и эффекта Холла, изотермической релаксации емкости и тока исследования диффузии, методом стравливания тонких слоев и измерения проводимости и эффекта Холла. Концентрация носителей заряда $p(x)$ определялась по формуле:

$$p(x) = \frac{1}{e}\left(\frac{d\sigma_S}{dx}\right)^2\left[\frac{d}{dx}(R_s\sigma_s^2)\right]^{-1}, \qquad (2)$$

здесь R_s – измеряемый (эффективный) коэффициент Холла; σ_s – поверхностная проводимость; e – заряд электрона. Отметим, что эта формула приведена в работе [6] в более общем

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

виде, учитывающем различие холловской и дрейфовой подвижностей.

Анализ полученных данных проводился в предположении, что выполняется закон Фика и поверхностная концентрация примеси не меняется со временем (диффузия из постоянного источника: $c(0, t) = \text{const}$). При таких предположениях и с учетом того, что толщина образца намного превосходит глубину диффузии, кривая $c(x)$ описывается функцией erfc. Как показывают результаты, эти распределения для эрбия [7], тулия [7], самария [8] и иттербия [8,9] в кремнии представляют собой резко спадающую кривую, удовлетворительно аппроксимируемую erfc-функцией, соответствующей решению уравнения Фика для диффузии из постоянного источника в полуограниченное тело. Концентрация носителей заряда $p(x)$ в кремнии, легированного эрбием, тулием, самарием и иттербием определялась с учетом подвижности носителей заряда. При этом предполагалась полная ионизация примесей Er, Tm, Sm и Yb в кремнии, т.е. считалось, что концентрация примесей Er, Tm, Sm и Yb $c(x)$ равна концентрации носителей заряда $p(x)$: $c(x)=p(x)$.

Как и в предыдущих исследованиях примесей европия [10], гадолиния [11] и скандия [12] в кремнии, электрические измерения, проведенные в нескольких точках поверхности, свидетельствовали о равномерном распределении примесей по сечению образца и об отсутствии включений второй фазы.

Вид распределения для Er, Tm, Sm и Yb представляет собой резко спадающую кривую, аппроксимируемую erfc-функцией, соответствующей решению уравнения Фика для диффузии из постоянного источника в полуограниченное тело. Концентрация носителей заряда $p(x)$ определялась с учетом подвижности носителей заряда [5].

Также при определении диффузионных параметров вместе с легированными образцами исследовались и контрольные образцы n-Si (КЭФ-15). В контрольных образцах изменений типа проводимости и значений проводимости не наблюдается. Это подтверждает, что при отжиге происходит диффузия именно примесей Er, Tm, Sm и Yb в кремний (см. таблицу).

Температурная зависимость коэффициента диффузии для примесей Er, Tm, Sm и Yb в кремнии носит аррениусовский характер (рис. 1) и может быть описана следующими соотношениями:

$$D_{Er} = 2\times10^{-3}\exp(-2.9\ \text{eV/kT}),\ \text{см}^2\text{s}^{-1},$$

$$D_{Tm} = 8\times10^{-2}\exp(-3.0\ \text{eV/kT}),\ \text{см}^2\text{s}^{-1},$$

$$D_{Sm} = 4\cdot10^{-3}\exp(\text{-2,8 эВ/kT})\ \text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}.$$

$$D_{Yb} = 3\cdot10^{-2}\exp(\text{- 3,0 eV/kT})\ \text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$$

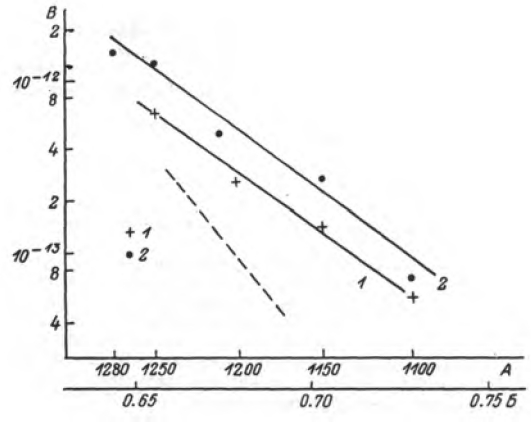


Рисунок 1. Температурная зависимость коэффициента диффузии Er (1), Tm (2) в кремнии. A – температура, °C; В - $10^3/T$, K^{-1}; Б – D, см^2/с.

Таблица. Коэффициенты диффузии Er, Tm, Sm и Yb в кремнии.

Температура диффузии, °C №	Коэффициент диффузии в кремнии; D, см^{2}с$^{-1}$			
	Эрбий (Er)	Тулий (Tm)	Самарий (Sm)	Иттербий (Yb)
1100	5.9×10^{-14}	6.4×10^{-14}	2×10^{-13}	3×10^{-13}
1150	1.2×10^{-13}	2.8×10^{-13}	4.9×10^{-13}	7.2×10^{-13}
1200	2.6×10^{-13}	4.9×10^{-13}	9.6×10^{-13}	1.6×10^{-12}
1250	7.1×10^{-13}	1.4×10^{-13}	2×10^{-12}	4×10^{-12}

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

Глубина проникновения примесей Er, Tm, Sm и Yb в кремний, для оценки которой нами использовалась величина $2\sqrt{Dt}$, во всем исследованном интервале температур не превышает нескольких микрометров. Поверхностные концентрации примесей Er, Tm, Sm и Yb в кремнии составляют при этом величину ~10^{18}÷10^{19} см$^{-3}$.

Как показывает анализ полученных данных, коэффициенты диффузии в зависимости от температуры и энергии активации примесей Er, Tm, Sm и Yb в кремнии располагаются в диапазоне значений, характерных для диффузии типичных элементов III B группы периодической системы, диффундирующих по узлам кристаллической решетки. Сопоставление наших данных по диффузии примесей Er, Tm, Sm и Yb в кремнии с ранними результатами по диффузии других РЗЭ в кремнии, полученными с помощью радиоактивной и др. методик, использованных выше, показывает, что способ нанесения диффузанта и среда диффузии существенно не влияют на диффузионные параметры редкоземельных элементов в кремнии.

IV. Результаты и обсуждение

Обнаружено, что примеси Er, Tm, Sm и Yb проявляют, как и другие редкоземельные элементы, исследованные нами, мелкую акцепторную природу на поверхности и в объеме кремния *n*-типа после диффузионного отжига. Методом эффекта Холла определена подвижность носителей заряда – дырок в диффузионно-легированных слоях кремния. Подвижность носителей заряда в диффузионных слоях Si<Er>, Si<Tm>, Si<Sm> и Si<Yb> равна ~145÷250 см^2/В·с и уменьшается с увеличением концентрации примесей Er, Tm, Sm и Yb в кремнии (рис. 2, 3)

По температурной зависимости коэффициента Холла – концентрации носителей заряда, а также методом изотермической релаксации емкости и тока каких-либо глубоких уровней в запрещенной зоне кремния, характерных для Er, Tm, Sm и Yb в кремнии, не обнаружено (рис. 4, 5).

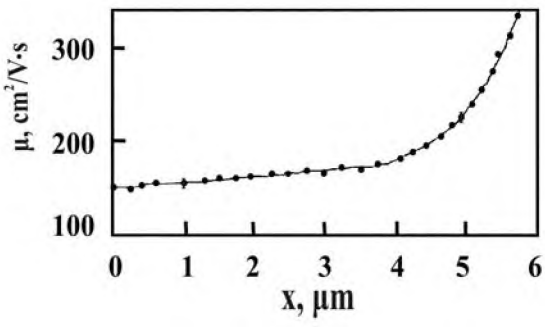


Рисунок 2. Профиль распределения подвижности носителей заряда в Si<Sm>. T = 1150°C, t= 10 h.

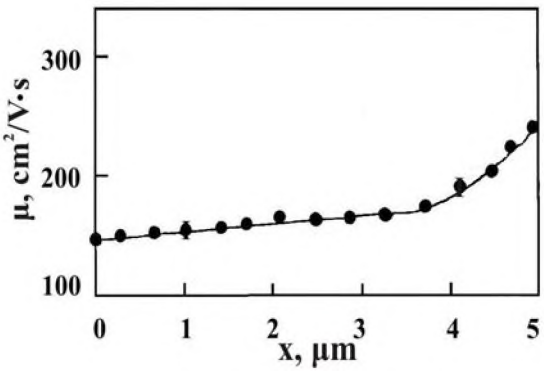


Рисунок 3. Профиль распределения подвижности носителей заряда в Si<Yb>. T = 1150°C, t= 10 h.

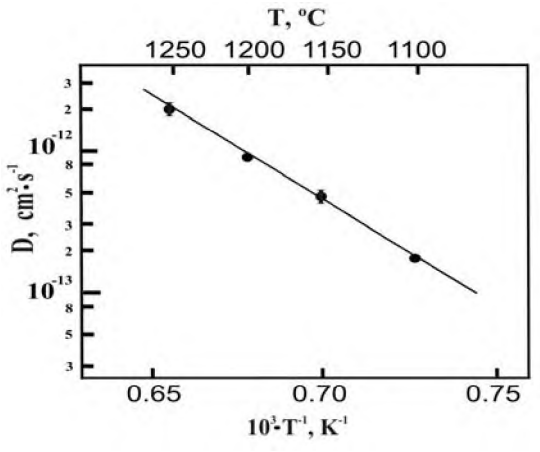


Рисунок 4. Температурная зависимость коэффициента диффузии самария в кремнии.

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

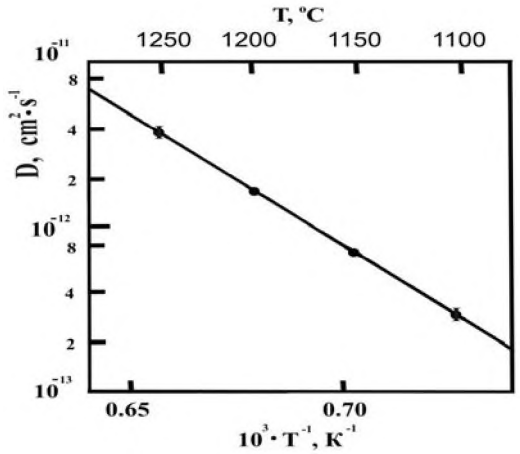


Рисунок 5. Температурная зависимость коэффициента диффузии иттербия в кремнии.

Концентрационное распределение носителей заряда в слоях кремния с примесями Er, Tm, Sm и Yb, определенное с помощью электрических измерений, может быть описано соотношением:

$C \approx (2 \div 4) \cdot 10^{17} erfc(x/2\sqrt{Dt})$, см$^{-3}$.

При этом поверхностная концентрация атомов Er, Tm, Sm и Yb в кремнии, определенная с помощью метода меченых атомов, составляет $\sim 10^{18} \div 10^{19}$ см$^{-3}$. Таким образом, концентрация электрически активных РЗЭ примесей Er, Tm, Sm и Yb в кремнии составляет менее 10% от общей их концентрации в кремнии.

Сопоставление полученных данных с ранними результатами по диффузии РЗЭ в кремнии, полученными с помощью радиоактивной и др. методик, показывает, что способ нанесения диффузанта и среда диффузии не влияют существенно на диффузионные параметры РЗЭ в кремнии.

Таким образом, можно предположить, что примеси РЗЭ Er, Tm, Sm и Yb (элементы третьей группы периодической системы), исследованные нами, также являются примесями замещения и диффундируют по узлам кристаллической решетки (вакансионный механизм диффузии) кремния [2, 3, 10-12].

Метаданные

Investigation of diffusion and electrophysical properties of erbium, thulium, samarium, and ytterbium in silicon

D.E. Nazirov, M.F. Jurayeva, Sh.Yu. Farmonova

National University of Uzbekistan, University street, 4, 100174 Tashkent, Uzbekistan

By the complex methods of labeled atoms (^{169}Er, ^{170}Tm, ^{153}Sm и ^{175}Yb), autoradiography, measurements of electrical conductivity and Hall effect, isothermal relaxation of capacitance and current, diffusion, solubility and electrophysical properties of rare-earth elements: erbium, thulium, samarium and ytterbium in silicon were studied in various annealing media and for a wide temperature range (1100–1250°C). Diffusion parameters, solubility were established, and a small acceptor nature of the studied rare-earth impurities of erbium, thulium, samarium, and ytterbium was revealed on the surface and in the bulk of *n*-type silicon. The distributions of Er, Tm, Sm и Yb in silicon are the sharply decreasing curves satisfactorily approximated by the erfc-function corresponding to the solution of the Fick equation for the diffusion from a constant source into a semi-restricted body. It is assumed that impurities of Er, Tm, Sm and Yb under investigation are the substitutional impurities and they are diffused by the vacancy mechanizm.

Keywords: Diffusion, solubility, erbium, thulium, samarium, ytterbium, n-type silicon, methods of labeled atoms, autoradiography, measurement of electrical conductivity and the Hall effect, isothermal relaxation of capacitance and current.

Литература (References)

[1] V.I. Fistul'. Atomy legiruyushikh primesey v poluprovodnikakh (sostoyanie i povedenie) (Moskva, Fizmatlit (2004).
[2] D.E. Nazirov, A.R. Regel', G.S. Kulikov. Kremniy, legirovanniy redkozemel'nimi elementami. Preprint FTI RAN, Sankt-Peterburg, № 1122, 1-56 (1987).
[3] B.I. Boltaks. Diffuziya i tochechnie defekty v poluprovodnikakh (Leningrad, Nauka, 1972).
[4] Diffusion in Crystalline Solids. Ed. by G.E. Murch and A.S. Novic (Academic Press, Inc., New York. 1984).
[5] E. Wong, H. Liu, Sh.Q. Man, E.Y.B. Pun, P.Sh. Chung. Erbium. Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 3669 (1998).
[6] R. Baron, G.A. Shifrin, O.J. Marsh, J.W. Mayer. Journal of Applied Physics **40**, 3702 (1969).
[7] D.E. Nazirov, G.S. Kulikov, R.Sh. Malkovich. FTP **25**, 1653 (1991).
[8] D.E. Nazirov, FTP **37**, 1056 (2003).
[9] S. Zaynabidinov, D.E. Nazirov,,M.I. Bazarbaev. Elektronnaya obrabotka materialov **4,** 90 (2006).
[10] D.E. Nazirov, FTP **37**, 570 (2003).
[11] D.E. Nazirov, Elektronnaya obrabotka materialov **6**, 76 (2006).
[12] G.K. Azimov, S. Zaynabidinov, D.E. Nazirov, FTP **23,** 556 (1989).

Кремнийда эрбий, тулий, самарий ва иттербий атомларининг диффузияси ва электрофизик хоссалари

Д.Э. Назиров, М.Ф. Жураева, Ш.Ю.Фармонова

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон миллий университети, Университет кўчаси, 4-уй, 100174 Тошкент, Ўзбекистон

Кремнийда ноёб ер элементлари: эрбий, тулий, самарий ва иттербий атомларининг диффузияси, эрувчанлиги ва электрофизик хосссалари комплекс тарзда нишонланган атомлар (^{169}Er, ^{170}Tm, ^{151}Sm, ^{175}Yb), авторадиография, электр ўтказувчанлик ва Холл эффекти, сиғим ва токнинг изотермик релаксациясини ўлчаш каби усуллар ёрдамида, қиздиришнинг турли муҳитларида ва температураларнинг кенг оралиғида (1100–1250°C) ўрганилди. Тадқиқ этилган ноёб ер элементлари киришмаларининг диффузиявий параметрлари, эрувчанлиги ва акцептор табиати аниқланди. Er, Tm, Sm ва Yb билан легирланган кремнийдаги киришмаларнинг доимий манбадан диффузия учун Фик тенгламаси ечими erfc-функцияси билан ифодаланиши мумкин бўлган. Диффузия параметрлари нишонланган атомлар усули ёрдамида олинган. Шунингдек, диффузиявий параметрларини аниқлашда *n*-Si (КЭФ-15) намунавий Er, Tm, Sm, Yb киришмалар билан легирланланган ва киришмалар билан легирланмаган кремний намуналари тадқиқланган.

Калит сўзлар: диффузия, эрувчанлик, эрбий, тулий, самарий ва иттербий, n-кремний, нишонланган атомлар, авторадиография, ўтказувчанлик ва Холл эффекти, сиғим ва токнинг изотермик релаксациясини ўлчаш каби усуллар

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.