

Модель пары: атом фосфора–междоузельный атом кремния

© А.Р. Челядинский, В.А. Буренков

Белорусский государственный университет,
220050 Минск, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 7 апреля 1998 г.)

Рентгенодифракционным методом исследованы дефекты междоузельного типа в кремнии, имплантированном ионами Р и Si. Установлено, что образующиеся при имплантации и в процессе последующей термообработки междоузельные комплексы не содержат в себе атома Р. Предложена модель пары PI: атом Р–междоузельный атом Si. Пара PI — это атомы Р и Si в одном междоузлии, не связанные между собой химической ковалентной связью. Модель пары отвечает особенностям диффузии имплантированного фосфора в кремнии.

В настоящее время сложилось представление, что в кремнии аномальная диффузия имплантированного фосфора идет по паре атом Р–междоузельный атом Si [1–3]. Однако до сих пор в литературе нет сведений о структуре этой пары.

В диффузии имплантированного фосфора наблюдаются следующие особенности: 1) аномально большие значения эффективного коэффициента диффузии: при быстром термическом отжиге (БТО) длительностью порядка 10 с при 900°C он в 1000 раз превышает собственное значение (т.е. значение для обычной термодиффузии из внешнего источника); 2) с увеличением длительности отжига коэффициент диффузии стремится к собственному значению; 3) при БТО эффективный коэффициент диффузии фосфора не зависит от температуры в интервале 800–1050°C; 4) в результате отжига максимум распределения фосфора смещается к поверхности.

Установленная экспериментально независимость эффективного коэффициента диффузии от температуры указывает на то, что диффузия идет по комплексу. С увеличением температуры экспоненциальный рост скорости миграции комплекса компенсируется аналогичным падением его времени жизни. При этом необходимо, чтобы энергия активации диффузии комплекса равнялась энергии активации его отжига [3].

В пользу того, что данный комплекс должен быть междоузельным, а не E-центром (комплекс атома Р с вакансией), как это ранее полагалось [4–6], свидетельствуют следующие данные. Коэффициент диффузии фосфора повышается, если в процессе диффузии поверхность кремния окисляется [7]. Известно, что в процессе окисления в кремнии генерируются избыточные междоузельные атомы. Напротив, коэффициент диффузии имплантированного фосфора можно существенно снизить (в 100 раз [3,8]), если слой предварительно легировать элементами IV группы (Ge, C). По данным [9,10] эти примеси являются ловушками междоузельных атомов Si по механизму замещения Воткинса.

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в облученном кремнии установлена структура ряда междоузельных комплексов. Однако в литературе нет данных о междоузельном комплексе, содержащем атом Р.

В работах [11,12] показано, что междоузельные комплексы могут исследоваться путем изучения эффекта Воткинса — вытеснения элементов III группы из узлов решетки междоузельными атомами Si. Междоузельные атомы Si возникают при термообработке облученных образцов в результате распада комплексов. Процесс вытеснения элементов III группы контролировался по изменению периода решетки кристалла. В данной работе мы исследовали этим методом дефекты междоузельного типа в кремнии, облученном ионами Si⁺ и P⁺.

1. Методика эксперимента

Рентгенодифракционные исследования проводились в режиме двухкристального спектрометра с параллельным расположением кристаллов на излучении CuK α_1 в четвертом порядке отражения от плоскостей (111). Период решетки определялся из углового расстояния между максимумами отражения от имплантированного слоя и подложки с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ nm.

Исследовались образцы кремния р-типа, слаболегированные ($\rho_0 = 10 \Omega \cdot \text{cm}$) и сильнолегированные бором ($\rho_0 = 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$), облученные различными ионами. Энергия ионов P⁺ и Si⁺ была 200 keV, ионов B⁺ — 100 keV. Эффективная плотность сканирующего пучка ионов составляла $0.2 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Изохронный отжиг в течение 15 min проводился в вакуумированных кварцевых ампулах. Точность поддержания температуры $\pm 2^\circ\text{C}$.

2. Результаты и обсуждение

В результате имплантации ионов период решетки (ПР) кремния увеличивается. Восстановление ПР в слаболегированном кремнии ($\rho_0 = 10 \Omega \cdot \text{cm}$), облученном ионами Si⁺, P⁺, B⁺, в процессе изохронного отжига представлено на рис. 1. Аналогичные кривые для кремния, сильнолегированного бором (Si:B), показаны на рис. 2. На рис. 2 кривой 3 показано восстановление ПР в Si:B, облученном ионами Si⁺, в процессе изохронного отжига с одновременным облучением электронами с энергией 10 keV при плотности тока $2 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

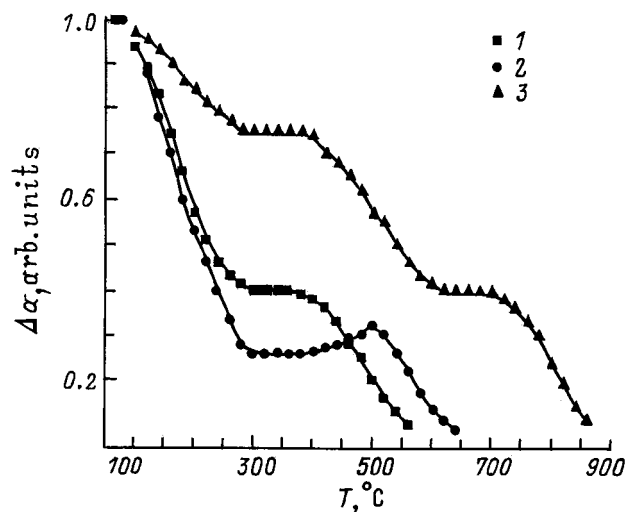


Рис. 1. Восстановление периода решетки Δa в процессе изохронного отжига в кремнии, облученном ионами. 1 — Si^+ ($1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), 2 — P^+ ($1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), 3 — B^+ ($1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$).

В слоях кремния, облученных ионами Si^+ (кривая 1 на рис. 1), первая стадия (100–280 °C) обусловлена отжигом преимущественно дивакансий [11]. На второй стадии (380–600 °C) отжигаются многовакансионные комплексы, например пятивакансионные (Si-P1 -центры) и другие, еще неидентифицированные [13]. В кремнии, облученном ионами P^+ (кривая 2 на рис. 1), на первой стадии помимо дивакансий отжигаются также E -центры; фосфор входит и в состав многовакансионных комплексов, повышая температуру их отжига на 100 °C. Для кристаллов кремния, облученных ионами B^+ , характерна стадия отжига 700–900 °C (кривая 3 на рис. 1).

В кремнии, сильнолегированном бором, на кривые восстановления ПР накладываются стадии "обратного" отжига. Эти стадии обусловлены вытеснением атомов бора из узлов решетки кремния междоузельными атомами Si, освобождающимися при распаде междоузельных комплексов. Атомы бора, расположенные в узлах, сжимают решетку кремния. Тетраэдрический ковалентный радиус бора (0.08 nm) меньше, чем у атома Si (0.1175 nm). При выходе атомов бора из узлов ПР кремния увеличивается. Две стадии "обратного" отжига с центрами 120 и 480 °C совпадают с температурами отжига парамагнитных центров Si-P6 [14] и Si-B3 [15] соответственно. Центры Si-P6 и Si-B3 — это расщепленные димеждоузельные комплексы. Комплекс Si-B3 является более симметричным и стабильным и, по данным ЭПР [15], образуется при термообработке в результате перестройки дефектов Si-P6 . Оба эти центра наблюдаются в положительном зарядовом состоянии.

В кристаллах Si:B , облученных ионами P^+ , стадии вытеснения бора лежат при более высоких температурах: 160 и 560 °C (кривая 2 на рис. 2). Эти стадии совпадают с температурами отжига парамагнитных центров Si-A5 [16] и Si-O2 [17] соответственно, наблюдаемых

в нейтральном зарядовом состоянии. Авторы [16] полагают, что дефект Si-A5 — это два взаимодействующих между собой расщепленных димеждоузельных комплекса, разнесенных на расстояние 0.9 nm. Парамагнитный центр Si-O2 — это, по данным ЭПР, междоузельный комплекс, но структура его еще не установлена. Концентрации всех идентифицированных методом ЭПР междоузельных центров на два-три порядка ниже концентраций дивакансий. Однако оценки, полученные из данных по вытеснению бора из узлов решетки, показывают, что концентрации междоузельных комплексов соизмеримы с концентрациями дивакансий [11]. Несоответствие обусловлено, видимо, тем, что междоузельные комплексы сосредоточены преимущественно в областях скопления дефектов и в силу высоких локальных концентраций, взаимодействуя друг с другом, не проявляют своих индивидуальных свойств в спектрах ЭПР.

Различия в температурах отжига междоузельных комплексов в кремнии, облученном ионами Si^+ и P^+ (кривые 1 и 2 на рис. 2), на первый взгляд допускают предположение о том, что в состав комплексов Si-A5 и Si-O2 входят атомы P. Тем более что и по данным ЭПР эти центры наблюдались в кремнии, легированном фосфором [16,17]. Однако, возможно, эти различия в температурах отжига обусловлены зарядовыми состояниями дефектов. В сильнолегированном бором кремнии, облученном ионами Si^+ , междоузельные дефекты находятся в положительном зарядовом состоянии. Концентрации радиационных дефектов, оцененные из величины изменения ПР и величины смещений атомов в области превалирующих дефектов (0.02 nm [18]), одного порядка с исходной концентрацией носителей заряда ($4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) в кристаллах Si:B . Соответственно температуры отжига междоузельных дефектов совпадают

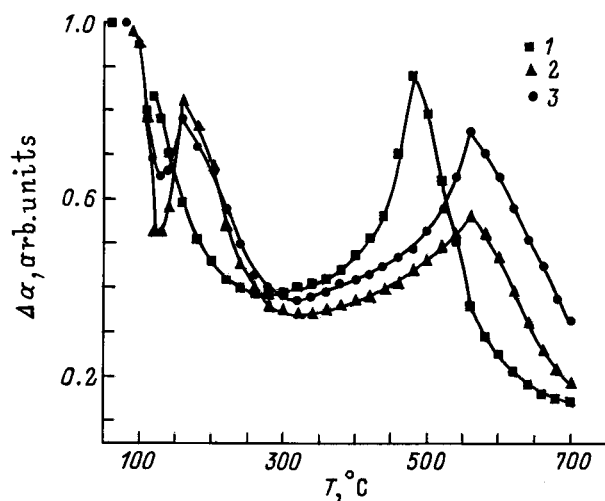


Рис. 2. Восстановление периода решетки Δa в процессе изохронного отжига в сильнолегированном бором кремнии, облученном ионами. 1 — Si^+ ($1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), 2 — P^+ ($1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), 3 — Si^+ ($1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, отжиг с одновременным облучением электронами).

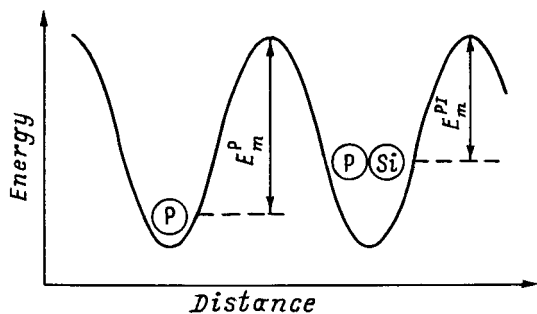


Рис. 3. Энергетический барьер для миграции в решетке кремния атома фосфора E_m^P и пары E_m^{PI} .

с температурами отжига парамагнитных центров Si–P6 и Si–B3. В кристаллах Si:B, облученных ионами P^+ , дефекты находятся в нейтральном зарядовом состоянии. Известно, что уже в процессе внедрения значительная доля фосфора (до 70% [19]) располагается в узлах решетки; в результате имеет место компенсация зарядов. Это предположение подтверждается экспериментами по отжигу дефектов с одновременным облучением низкоэнергетическими электронами в кристаллах Si:B, облученных ионами Si^+ (кривая 3 на рис. 2). В этом случае температуры отжига дефектов такие же, как в кремнии, облученном ионами P^+ . Это объясняется тем, что междоузельные дефекты Si–P6 и Si–B3 захватывают неравновесные электроны и переводятся в нейтральные зарядовые состояния Si–A5 и Si–O2 с присущими им температурами отжига. Обращает на себя внимание тот факт, что низкотемпературная (120°C) стадия “обратного” отжига (кривая 1 на рис. 2) мала. Когда же дефекты переводятся в нейтральное зарядовое состояние, стадия вытеснения бора (160°C) значительно интенсивнее (кривая 3). Малую амплитуду “обратного” отжига при 120°C можно объяснить тем, что дефекты Si–P6 при термообработке преимущественно перестраиваются в комплексы Si–B3. Это согласуется с данными ЭПР [15]. В случае нейтрального состояния Si–A5 эти дефекты при термообработке, как следует из наших данных, разрушаются с освобождением подвижных атомов Si, которые участвуют в процессе замещения.

Из наших экспериментов следует, что пары Si–P6 и Si–A5, а также Si–B3 и Si–O2 — это одни и те же дефекты, но в различных зарядовых состояниях. Из этих экспериментов также следует, что междоузельные комплексы не содержат в себе атома P. Если устойчивые междоузельные комплексы с атомом P не образуются, то что же тогда представляет собой пара PI, обеспечивающая аномальную диффузию фосфора? Мы полагаем, что пара возникает, когда атомы P и Si попадают в одно и то же междоузелье. Атомы P и Si не связаны между собой химической ковалентной связью. Связь определяется потенциалным рельефом кристалла (рис. 3). В этой схеме барьер для миграции отдельного атома фосфора есть E_m^P . Для пары PI этот барьер E_m^{PI} , очевидно, меньше.

Это определяет более высокую подвижность пары PI по сравнению с изолированным атомом P. Для этой пары выполняется вытекающее из эксперимента равенство энергий активации отжига комплекса и его диффузии. Когда пара PI получает энергию выше барьера E_m^{PI} , она может прыгать в соседнее междоузелье как целое либо атомы P и Si прыгают в разные междоузелья (разрушение пары); вероятности этих процессов не зависят от температуры.

Пары PI могут образовываться не только в результате случайного попадания двух атомов в одно междоузелье. Этот процесс может протекать и с необходимостью, если в кристалле имеются атомы P в узлах и возникают избыточные междоузельные атомы Si. Атом P в узле решетки кремния, как и любой другой атом замещения с отличным от матрицы ковалентным радиусом, создает вокруг себя упругодеформированную область. В соответствии с развитыми в [10] представлениями междоузельный атом Si, попадая в искаженную сферу радиуса R , направленно движется в поле упругих деформаций к их источнику. Для атома P в кремнии радиус R составляет 4 nm. Если в эту сферу попадает два атома Si, они оба движутся к атому P. Один из них вытесняет атом P в междоузелье, другой атом Si оказывается в этом же междоузелье. В результате возникает пара PI. Концентрации дефектов в имплантированном слое достаточно велики для того, чтобы мог реализоваться данный механизм. При дозе ионов P^+ , равной $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, с энергией порядка 100 keV, объемная концентрация атомов фосфора в слое составляет около 10^{19} cm^{-3} , концентрация дефектов порядка 10^{20} cm^{-3} [3]. Пары PI образуются в заметных концентрациях до тех пор, пока существует избыточная концентрация междоузельных атомов Si. С их отжигом концентрация пар падает, и эффективный коэффициент диффузии стремится к собственному значению.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты и сопоставление их с имеющимися в литературе данными ЭПР позволяют заключить, что в результате имплантации и при последующей термообработке в кремнии не образуются устойчивые междоузельные комплексы, содержащие в себе атом фосфора. Пара атом P–междоузельный атом Si образуется при попадании атомов P и Si в одно и то же междоузелье. Атомы P и Si не связаны между собой химической ковалентной связью. Связь определяется только потенциалным рельефом кристалла. Предлагаемая модель пары отвечает всем особенностям диффузии имплантированного фосфора в кремнии.

Список литературы

- [1] F.F. Morehead, R.F. Lever. Appl. Phys. Lett. **48**, 151 (1986).
- [2] H.U. Jager, T. Fendel, S. Ulbricht. Phys. Stat. Sol. (a) **116**, 571 (1989).
- [3] A.R. Chelyadinskii, H.I. Haki Taher. Phys. Stat. Sol. (a) **142**, 331 (1994).

- [4] F.N. Schwettmann, D.L. Kendall. Appl. Phys. Lett. **19**, 218 (1971).
- [5] M. Yoshida. J. Appl. Phys. **48**, 2169 (1977).
- [6] R.B. Fair, C.C. Tsai. J. Electrochem. Soc. **124**, 1107 (1977).
- [7] D.A. Antoniadis, Moskowitz. J. Appl. Phys. **53**, 6788 (1982).
- [8] V.A. Burenkov, M. Jadan, A.R. Chelyadinskii. Proc. Conf. Ion Implantation of Science and Technology. Naleczow, Polska (1997). P. 108.
- [9] G.D. Watkins, K.L. Brower. Phys. Rev. Lett. **36**, 1329 (1976).
- [10] N.I. Berezhnov, A.R. Chelyadinskii, M. Jadan, Yu.R. Suprun-Belevich. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Rev. **B73**, 357 (1993).
- [11] N.I. Berezhnov, V.F. Stelmakh, A.R. Chelyadinskii. Phys. Stat. Sol. (a) **78**, K121 (1983).
- [12] Н.И. Бережнов, Ю.Р. Супрун-Белевич, А.Р. Челядинский, Х.И. Хаки Тахер. Изв. вузов. Физика **4**, 55 (1991).
- [13] В.А. Ботвин, Ю.В. Горелкинский, В.О. Сигле, М.А. Чуби-сов. ФТП **6**, 1683 (1972).
- [14] Y.H. Lee, N.N. Gerasimenko, J.W. Corbett. Phys. Rev. **B14**, 4506 (1976).
- [15] K.L. Brower. Phys. Rev. **B14**, 872 (1976).
- [16] Y.H. Lee, Y.M. Kim. J.W. Corbett. Rad. Eff. **15**, 77 (1972).
- [17] J.W. Corbett, J.P. Karins. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. **182–183**, 457 (1981).
- [18] А.Н. Жевно, В.В. Сидорик, В.Д. Ткачев. ДАН БССР **20**, 409 (1976).
- [19] J.C. North, W.M. Gibson. Appl. Phys. Lett. **16**, 126 (1970).