Особенности пространственного перераспределения атомов селена, имплантированных в кремний

© А.А. Таскин, Б.А. Зайцев, В.И. Ободников, Е.Г. Тишковский ¶

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 19 января 1999 г. Принята к печати 14 июля 1999 г.)

Методом масс-спектрометрии вторичных ионов исследовано пространственное распределение атомов селена, имплантированных в кремний, после отжига в диапазоне температур 600—1200°С. Для доз облучения, превышающих дозу аморфизации кремния, обнаружено образование пика концентрации атомов селена за областью среднего проецированного пробега. Пространственное положение максимума пика хорошо коррелирует с пространственным положением плоскости, в которой расчетная величина плотности потерь энергии ионов селена на упругие соударения (TRIM) соответствует критическому значению для аморфизации кремния. Накопление примеси в пике происходит при температурах 700°С и выше после рекристаллизации аморфизованного слоя. Перераспределение атомов селена в глубь образцов за счет диффузии определяется температурной зависимостью растворимости селена в кремнии.

Введение

Примеси из ряда халькогенов в кремнии к настоящему времени хорошо изучены и в ряде случаев могут служить модельной системой при исследовании примесных перестроек в кристалле [1,2]. Эти примеси отличаются сравнительно низкой предельной концентрацией в позициях замещения, вследствие чего появляется возможность обеспечить значительное пересыщение в решетке уже при незначительных дозах имплантации. Например, для атомов селена в кремнии предельная концентрация в узлах имеет величину, не превышающую 10¹⁷ см⁻³ [3].

Другой отличительной чертой халькогенов является способность образовывать примесные комплексы, как только температура термообработки обеспечит заметную подвижность атомов и тем самым стимулирует распад твердого раствора. В случае кислорода такими комплексами на пути формирования преципитатов являются термодоноры, а в случае селена и, по всей вероятности, серы и теллура — квазимолекулы из двух и более атомов [4–7].

Исследование перераспределения атомов халькогенов, внедренных в кремний в концентрации, превышающей предельную в узловых положениях на 3–4 порядка, предоставляет возможность изучения процесса формирования новой фазы, начиная от простейших квазимолекул до включений макроскопического размера. Однако внедрению атомов селена сопутствует целый ряд процессов, неизбежных при имплантации ионов, и которые также могут привести к перераспределению примеси, в особенности при дозах, превышающих дозу аморфизации. Немаловажно и то, что при ионном легировании приходится учитывать близость внешней границы кристалла.

Цель настоящей работы — исследование пространственного перераспределения в процессе температурных обработок атомов селена, имплантированных в кремний.

Методика эксперимента

В пластины кремния марки КДБ-20 с ориентацией (100) проводилась имплантация ионов селена ⁸⁰Se с энергией 50 и 125 кэВ дозами от $2 \cdot 10^{14}$ до $4 \cdot 10^{15}$ см⁻² через окисел толщиной 3-50 нм. Пластины отжигались в диапазоне температур 600–1200°С. Длительности прогревов составляли от нескольких минут до нескольких часов.

Пространственное распределение атомов примеси (Se, O, N и C) в приповерхностном слое кристалла (до 1000 нм) измерялось методом масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) с использованием установки MIQ-256 (САМЕRА-RIBER). Постоянство скорости травления контролировалось по выходу вторичных ионов кремния. Первичный пучок ионов Cs имел энергию 10 кэВ. Площадь сканирования сфокусированным пучком ионов составляла 500×700 мкм². Для устранения вклада вторичных ионов, выбитых из стенок кратера, анализируемый сигнал снимался с центральной области, составляющей 10% от площади сканирования.

Профили распределения концентрации атомов селена в глубине образцов (от 200 нм до нескольких десятков мкм, где концентрация примеси меньше величины 10^{17} см⁻³) определялись с помощью измерения температурных зависимостей эдс Холла и электропроводности при последовательном стравливании слоев кремния. Травление проводилось в растворе HF:HNO₃ (1:40). С обратной стороны образец покрывался химически стойким лаком, и величина стравленного слоя определялась по изменению толщины образца с точностью ± 0.5 мкм. Пространственное распределение концентрации селена в образце рассчитывалось по измеренным концентрациям электрически активных центров, связанных с селеном, на основании полученных ранее данных о составе этих центров [7].

[¶] E-mail: tish@thermo.isp.nsc.ru

Контроль кристаллического состояния облученных и отожженных образцов проводился с помощью электронографии.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены профили распределения исследуемых примесей, полученные методом ВИМС и наиболее наглядно демонстрирующие происходящие при температурных обработках в диапазоне 600-1200°С трансформации пространственного распределения концентрации атомов N(x). Характерной чертой показанного на рис. 1 перераспределения примеси является образование после отжига при 600°С в течение 4 ч перегиба (рис. 1, кривая 2). На его месте после дополнительного отжига при 1100°C в течение 50 мин образуется пик концентрации (рис. 1, кривая 3), расположенный за максимумом распределения внедренных атомов, причем результирующая концентрация в области пика значительно превышает исходную. На этой же кривой наблюдается максимум концентрации атомов селена, расположенный в области среднего проецированного пробега R_p. Этот пик не связан с накоплением атомов селена в этой области, а образован той частью атомов, которые не приняли участия в диффузионном перераспределении примеси за время отжига.

Наблюдаемое образование пиков не является особенностью профилей распределения селена. Как видно на вставке к рис. 1, в тех же областях пространства накапливаются атомы кислорода, азота и углерода. Следует отметить, что отношения концентраций атомов этих примесей к концентрации атомов селена различны в области двух пиков. Это особенно отчетливо проявилось для атомов кислорода, для которых удалось наблюдать образование локального максимума в области среднего проецированного пробега R_p. Различие в величине отношения концентраций атомов кислорода, азота и углерода к концентрации атомов селена в области пиков, по-видимому, связано с различием механизмов взаимодействия примесей в этих областях кристалла. Однако имеющихся данных недостаточно, чтобы судить о том, каким образом связано образование пиков этих примесей с конкретной химической природой атомов.

Трансформация перегиба в пик, расположенный за максимумом распределения внедренных атомов, наблюдается при температурах начиная с 700° С и выше. Накопление атомов в пике при температуре 700° С продолжается в течение нескольких часов. При температуре 800° С стационарное состояние устанавливается за времена, меньшие 10 мин (рис. 2), причем концентрация атомов в пике не изменяется в течение дальнейшего отжига при этой же температуре по крайней мере вплоть до 20 ч.

Значение пространственной координаты максимума дополнительного пика увеличивается как с ростом энергии ионов от 50 до 125 кэВ, так и с ростом дозы имплантации в диапазоне $2 \cdot 10^{14} - 4 \cdot 10^{15}$ см⁻². Причем



Рис. 1. Профили распределения концентрации селена $N_{\rm Se}(x)$ по глубине образца: I — после имплантации ионов ⁸⁰Se с энергией 125 кэВ через слой SiO₂ толщиной 50 нм дозой $\Phi = 2.5 \cdot 10^{15} \,{\rm cm}^{-2}$, 2 — после отжига при температуре $T = 600^{\circ}{\rm C}$ в течение 4 ч и 3 — после дополнительного отжига при $T = 1100^{\circ}{\rm C}$ в течение 50 мин. На вставке — распределение концентрации атомов Se, O, N и C для образца, облученного селеном дозой $3.7 \cdot 10^{15} \,{\rm cm}^{-2}$ и отожженого при $T = 1100^{\circ}{\rm C}$ в течение 50 мин в относительных единицах.

относительное смещение положения пика с хорошей точностью совпадает со смещением плоскости, в которой потери энергии ионов на упругие соударения, по результатам моделирования (TRIM), составляют величину $6 \cdot 10^{20}$ кэВ · см⁻³.

Концентрация атомов селена в максимуме пика N_{Se}^p зависит от величины дозы имплантации Φ , как видно из рис. 3, где показаны профили распределения концентрации селена для образцов, облученных разными дозами и отожженных в одном и том же режиме (1100° С в течение 50 мин). Дозовая зависимость концентрации в пике характеризуется резким уменьшением концентрации в максимуме пика при уменьшении дозы имплантации. С другой стороны, наблюдается тенденция к насыщению концентрации в пике для доз больше $2 \cdot 10^{15}$ см⁻².

Сформированный пик атомов примеси сохраняется неизменным практически во всем исследованном диапазоне температур, причем для его заметного изменения требуются времена, на 2-3 порядка превышающие характерные времена его образования. Заметная трансформация пика наблюдается лишь при самых высоких температурах отжига (1200°С) в течение нескольких часов (рис. 4, В этом случае исчезает изолированный кривая 3). пик в распределении $N_{Se}(x)$, происходит сглаживание и уширение профиля распределения атомов, уменьшается интегральное количество примеси селена в приповерхностной области. В этой области остаются атомы селена, которые не приняли участия в диффузионном перераспределении в силу ограниченности концентрации подвижных атомов их предельной растворимостью при данной температуре. Одновременно модифицируются и



Рис. 2. Профили распределения концентрации селена $N_{\rm Se}(x)$ по глубине образца после: I — имплантации ионов ⁸⁰Se с энергией 50 кэВ и дозой $\Phi = 2.3 \cdot 10^{14} \, {\rm сm}^{-2}$ через окисел толщиной $d \simeq 3$ нм; 2-4 — последующего отжига при температуре 800°C в течение времени t, мин: 2 - 10, 3 - 40 и 4 - 250. На вставке — зависимость полного количества атомов селена ($N_{\rm Se}$) от времени отжига при $T = 800^{\circ}$ С, приведенная к полному количеству атомов селена в исходном, не подвергавшемся отжигу, образце ($N_{\rm Se}^{0}$).



Рис. 3. Профили распределения концентрации селена $N_{\rm Se}(x)$ после отжига при температуре $T = 1100^{\circ}$ С в течение 50 мин в образцах, облученных ионами ⁸⁰Se с энергией 125 кэВ через окисел SiO₂ толщиной 50 нм дозами Φ , 10^{-14} см⁻²: I - 1.9, 2 - 6.2, 3 - 25 и 4 - 37. На вставке: 5 - интегральное количество атомов селена в пике $N_{\rm Se}^p$ после отжига при температуре $T = 1100^{\circ}$ С в течение 50 мин в зависимости от величины дозы имплантации Φ , 6 - прямая единичного наклона.

профили распределения атомов кислорода и азота, становясь полностью подобными профилям селена (см. вставку к рис. 4).

Уменьшение интегрального количества примеси в приповерхностной области кристалла в процессе отжига происходит во всем исследованном диапазоне температур. Значительная доля примеси уходит через левую границу кремний–(двуокись кремния). Наиболее отчетливо это видно при температуре 800°С (рис. 2), когда доля примеси, попавшей в глубь образца за счет диффузии, пренебрежимо мала (см. далее), и практически все изменения количества атомов в наблюдаемой области связаны с уходом примеси за левую границу. Следует отметить, что изменения концентрации примеси в источнике за счет выхода через левую границу не затрагивают область, в которой образуется характерный пик на профиле распределения атомов селена. Сформированный при этой температуре менее чем за 10 минут пик практически не изменяется на всем протяжени проводимых температурных обработок.

В процессе термообработок атомы селена приникают также и на глубину более 0.2 мкм. На профилях распределения, полученных методом ВИМС, это проявляется в том, что на глубине более 0.2 мкм наблюдаются "плато" — области с постоянным уровнем концентраций атомов селена, которые характеризуются чрезвычайно низким уровнем концентрации по сравнению с концентрацией атомов селена в приповерхностной области. На рис. 5 показаны пространственные распределения атомов селена в образцах, облученных одной и той же дозой, но отожженных при температурах 1050, 1100 и 1200°С в течение такого времени, чтобы диффузионные длины были одинаковыми. Профили распределения, полученные методом ВИМС, и профили, полученные с помощью измерения температурных зависимостей эдс Холла и



Рис. 4. Профили распределения концентрации селена: I — после имплантации ионов ⁸⁰Se с энергией 125 кэВ через окисел SiO₂ толщиной 50 нм дозой $\Phi = 2.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 2 — после отжига при 1200°C в течение 10 мин и 3 — после отжига при T = 1200°C в течение 160 мин. На вставке — профили распределения концентраций атомов Se, O и N, нормированных на свой максимум концентрации N_{max} , для образца, облученного селеном дозой $\Phi = 2.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и отожженного при $T = 1200^{\circ}$ C в течение 160 мин.



Рис. 5. Профили распределения концентрации селена $N_{\rm Se}(x)$: 1 — после имплантации ионов ⁸⁰Se с энергией 125 кэВ через окисел SiO₂ толщиной 50 нм дозой $\Phi = 2.5 \cdot 10^{15}$ см⁻², 2 — после отжига при $T = 1050^{\circ}$ С в течение 120 мин, 3 — после отжига при $T = 1100^{\circ}$ С в течение 50 мин и 4 — после отжига при $T = 1200^{\circ}$ С в течение 10 мин.

электропроводности при последовательном стравливании слоев кремния, хорошо согласуются друг с другом по уровню концентрации в области плато (следует обратить внимание на логарифмический масштаб по пространственной координате на рис. 5). Уровень концентрации на плато зависит от температуры отжига чем ниже температура, тем ниже концентрация. Для отжига при температурах 1050, 1100 и 1200°С значения этих величин составляют $5 \cdot 10^{16}$, $9 \cdot 10^{16}$ и $2.5 \cdot 10^{17}$ см⁻³ соответственно.

Обсуждение результатов

Наблюдаемые в процессе отжигов трансформации профилей распределения внедренного селена, на наш взгляд, находят объяснение в рамках предположения, что атомы селена распределены по нескольким возможным состояниям в решетке кремния. По крайней мере в одном из них атомы селена подвижны в исследованном температурном интервале, вследствие чего обеспечивается диффузионное перемещение селена на расстояниях ~ 100 нм (характерный размер наблюдаемых пространственных перераспределений атомов примеси). Времена установления стационарных концентраций в пиках в процессе отжига при температурах 700 и 800°C хорошо согласуются с временами диффузионного перемещения атомов селена на такие расстояния [3].

Следует отметить, что времена достижения стационарного значения концентраций в пике не одинаковы для разных примесей. Для атомов кислорода, углерода и азота наблюдается замедленное по сравнению с атомами селена накопление в дополнительном пике, что также согласуется с меньшими величинами коэффициентов диффузии этих примесей в кремнии.

Поскольку по данным электронографии во всем исследованном диапазоне доз внедрения имплантация приводила к полной аморфизации нарушенного слоя, одним из возможных процессов, протекающих при последующих отжигах образцов, наряду с диффузией является твердофазная рекристаллизация. Движение фронта рекристаллизации от границы нарушенного слоя к поверхности также может в принципе приводить к перераспределению примеси за счет эффектов сегрегации.

По данным электронографии, отжиг при температуре T = 600°C в течение 4 ч приводит к полной рекристаллизации аморфного слоя. При этом изменения пространственного распределения (рис. 1, кривая 2) выражаются в появлении незначительного перегиба в той области кристалла, в которой при последующих отжигах при более высоких температурах возникает пик концентрации. К накоплению примеси в этой области приводит лишь дополнительный отжиг, например, в течение 50 мин при температуре $T = 1100^{\circ}$ C (рис. 1, кривая 3). Этот факт свидетельствует, на наш взгляд, о том, что процесс перераспределения примеси фронтом кристаллизации в нашем случае не играет существенной роли, и накопление примеси вызвано ее диффузионным перемещением в выделенную область пространства после рекристаллизации аморфной области.

Для накопления примеси с образованием пика концентрации на профиле распределения необходим захват подвижных атмов в неподвижное состояние. Из полученных нами данных следует, что именно релаксация подсистемы дефектов в процессе отжига оставляет после себя область, эффективно захватывающую атомы примеси. Действительно, зависимость относительного смещения пространственного положения области, в которой происходит закрепление и накопление примеси при отжигах, от энергии и дозы имплантации хорошо коррелирует с аналогичным смещением плоскости, в которой расчетное значение плотности потерь энергии на упругие соударения (TRIM) составляет величину 6 · 10²⁰ кэВ · см⁻³.

С одной стороны, если воспользоваться модельными представлениями о процессе аморфизации [8–10], то ве-

личина $6 \cdot 10^{20}$ кэВ · см⁻³ может быть сопоставлена с критической плотностью потерь энергии на упругие соударения, приводящей к полной аморфизации нарушенного слоя кремния. В общем случае, поскольку распределение упругих потерь по глубине имеет колоколообразную форму, указанной величине могут соответствовать две пространственные плоскости. Однако в данной работе для всех использованных режимов облучения (с учетом имплантации через маскирующий окисел) данной критической величине соответствует единственная плоскость в кремнии, которая расположена глубже среднего проецированного пробега R_p селена.

С другой стороны, область формирования пика концентрации примеси расположена глубже R_p для селена, причем на расстоянии, сравнимом с полушириной исходного примесного профиля. Это и есть та область, в которой наблюдается формирование так называемых "end-of-range"-дефектов [8].

Пространственное положение этих областей полностью определяется условиями имплантации атомов селена. И в том и в другом случае подсистема дефектов кристалла может сформировать выделенную в пространстве относительно узкую область, которая может служить местом закрепления атомов примеси.

Существование довольно широкой области температур и времен отжига, в которой процессы перемещения примеси за границы приповерхностной области существенно не влияют на форму профиля в области пика, позволяет оценить интегральное количество примеси, закрепленное в его окрестности. Поскольку часть атомов, наблюдаемых в области пика, не закреплена, а участвует в процессах диффузионного перемещения, оценка интегрального количества примеси, закрепленной в области пика, может быть проведена, если из полного интегрального количества атомов в этой области (от точки локального минимума до начала плато концентрации в глубине образца) вычесть "подставку", величина которой аппроксимируется путем линейной интерполяции значений концентрации примеси вне области пика. Следует заметить, что вклад этой подставки наиболее существенен для образцов, облученных малыми дозами, в которых либо вообще не наблюдается образование пика (рис. 3, кривая 1), либо величина пика очень мала (рис. 3, кривая 2).

Вычисленное таким образом стационарное интегральное количество атомов селена в пике во всем исследованном температурном диапазоне слабо зависит от температуры отжига. Максимальное различие этой величины для одинаковых образцов, отличающихся только температураными режимами обработок, составляет не более 50%.

В то же время количество атомов селена в дополнительном пике существенно зависит от дозы имплантации (см. вставку к рис. 3, кривая 5). Для образцов, отожженных при 1100°С в течение 50 мин, увеличение дозы имплантации примерно в 3 раза (с 6 · 10¹⁴

до $2 \cdot 10^{15} \, \text{сm}^{-2}$) приводит к увеличению интегрального количества атомов селена в пике более чем на 3 порядка. В сравнении с прямой единичного наклона (см. вставку к рис. 3, кривая 6) дозовая зависимость количества примеси, накопленной в пике, имеет пороговый характер. В наших экспериментальных условиях образование пика удается наблюдать только для доз, превышающих величину $\Phi = 1.9 \cdot 10^{14} \, \mathrm{cm}^{-2}$, что связано с существованием на профиле распределения плато на уровне концентрации, с которой начинается диффузия атомов селена в объем образца. Продолжение дозовой зависимости количества примеси в пике (см. вставку к рис. 3, кривая 5) в область низких доз попадает в область значений, соответствующих дозам аморфизации для ионов, близких к ионам селена по массе. В частности, для ионов мышьяка с энергией 100 кэВ в работе [10] приводится значение $\sim (2-5) \cdot 10^{13} \, \mathrm{cm}^{-2}$.

На профиле распределения атомов селена (рис. 5) выделяются два участка, значительно отличающиеся по пространственным размерам и концентрациям атомов в них: область диффузионного источника и область диффузионного распределения примеси в глубине образца. Количество примеси, проникающее в глубь образца, существенно меньше количества примеси, запасенного в источнике, даже с учетом неподвижности атомов селена, закрепленных в области пика. При диффузии из источника такой мощности профиль распределения диффундирующей примеси имел бы вид, показанный штриховой кривой на рис. 5. Однако наблюдаемое диффузионное перераспределение атомов селена имеет вид, характерный для диффузии примеси, концентрация которой ограничена сверху (рис. 5, экспериментальные точки и сплошные линии). Уровень концентрации атомов селена, проникающих за счет диффузии на глубины больше 0.2 мкм, оказывается значительно ниже, чем средняя концентрация примеси в источнике, и зависит от температуры отжига образца. Величина этой концентрации во всем исследованном диапазоне температур удовлетворительно согласуется с литературными данными по растворимости селена в кремнии [3] и скорее всего отражет температурную зависимость растворимости.

Заключение

Таким образом, в работе представлены следующие результаты.

1. Отжиг в диапазоне температур 600–1200°С приводит к образованию на профиле пространственного распределения концентрации селена особенностей в виде перегибов и дополнительных пиков, причем концентрация атомов в пике может превышать исходную концентрацию имплантированной примеси в этой области образца. 2. Пространственное положение пика хорошо коррелирует с положением плоскости, в которой плотность потерь энергии ионов на упругие соударения составляет $6 \cdot 10^{20}$ кэВ · см⁻³. Значение этой величины близко к критической плотности потерь энергии, соответствующей образованию сплошного аморфного слоя. Следовательно, пространственному положению пика может быть сопоставлена либо область "end-of-range"-дефектов, либо область, в которой расположена граница между сплошным аморфным слоем и кристаллической матрицей.

3. Образование указанных особенностей на профилях распределения происходит только при дозах, превышающих дозу аморфизации, причем накопление примеси вызвано ее диффузионным перемещением в выделенную область пространства после рекристаллизации аморфной области. Область кристалла, содержащая пик концентрации атомов селена, обладает также способностью к закреплению атомов таких примесей, как кислород, углерод и азот.

4. Уровень концентрации атомов селена, проникающих за счет диффузии на глубины больше 0.2 мкм, значительно ниже, чем средняя концентрация имплантированной примеси в источнике, и зависит от температуры отжига образца. Величина этой концентрации во всем исследованном диапазоне температур удовлетворительно согласуется с литературными данными по растворимости селена в кремнии.

В заключение авторы считают приятным долгом выразить глубокую благодарность С.И. Романову за обеспечение электронографического контроля образцов.

Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ № 96-15-97272.

Список литературы

- E. Sörman, W.M. Chen, A. Henry, S. Andersson, E. Janzén, B. Monemar. Phys. Rev. B, **51**, 2132 (1995).
- [2] M. Thiagarajan, K. Iyakutti, E. Palaniyandi. Phys. St. Sol. (b), 205, 553 (1998).
- [3] H.R. Vydyanath, J.S. Lorenzo, F.A. Kröger. J. Appl. Phys., 49, 5928 (1978).
- [4] E. Janzén, R. Stedman, G. Grossmann, H.G. Grimmeiss. Phys. Rev. B, 29, 1907 (1984).
- [5] R.W. Jansen, O.F. Sankey. Phys. Rev. B, 33, 3994 (1985).
- [6] H. Overhof, M. Scheffer, C.M. Weinert. Phys. Rev. B, 43, 12494 (1991).
- [7] А.А. Таскин, Е.Г. Тишковский. ФТП, 32, 1306 (1998).
- [8] K.S. Jones, S. Prussin, E.R. Weber. Appl. Phys. A, 45, 1, (1988).
- [9] J.F. Gibbons. Proc. IEEE, 60, 1962 (1972).
- [10] S. Prussin, D.I. Margolese, R.N. Tauber. J. Appl. Phys., 57, 180 (1985).

Редактор Т.А. Полянская

Redistribution of selenium atomic implants peculiar to silicon

A.A. Taskin, B.A. Zaytsev, V.I. Obodnikov, E.G. Tishkovsky

Institute of Semiconductors Physics, Siberian Branch of Russia Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Distribution patterns of selenium atoms implanted in silicon have been investigated by the secondary ion-mass spectroscopy after the annealing within the temparature range $600-1200^{\circ}$ C. Formation of the peak in selenium concentration profiles was observed at points situated deeper then the mean projection range. The peak appeared only after the doses of implantation had exceeded the amorphization threshold. The accumulation of impurities in the peak occurs under annealing at temperatures 700°C and the higher, when the solid phase regrowth of amorphous layer had been completed. It was observed that the redistribution of selenium into the sample interior by diffusion had been controlled by the temperature dependence of selenium solubility rate in silicon.