

УДК 621.315.592

Образование комплексов, связанных с атомами селена, в кремнии© А.А. Таскин[¶], Е.Г. ТишковскийИнститут физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 8 ноября 2001 г. Принята к печати 21 ноября 2001 г.)

Представлены результаты исследования процессов образования в кремнии комплексов, связанных с атомами селена. На основании анализа кинетики формирования донорных центров определены состав простейших комплексов и основные параметры их образования. Проведен анализ процесса полимеризации $\text{Se} + \text{Se}_{n-1} \leftrightarrow \text{Se}_n$ атомов селена в кремнии, позволивший количественно описать особенности диффузии атомов селена из имплантированной области в глубину кристалла. Равновесная растворимость атомов селена в кремнии рассматривается как результат формирования ограниченной концентрации мономеров в процессах образования комплексов.

1. Введение

Последние десятилетия в мире активно проводились исследования кремния, легированного халькогенами — атомами серы, селена или теллура. Интерес к этой системе, помимо реализации практических приложений с использованием этих материалов в приборах регистрации инфракрасного излучения, связан с активностью взаимодействия примесных атомов в решетке кремния и возможностью подробного исследования процессов образования комплексов (устойчивых ассоциатов), содержащих атомы халькогенов.

Ряд особенностей этой системы позволяет рассматривать ее в качестве модельной при изучении процессов взаимодействия примесных дефектов в твердых телах. Прежде всего это электрическая активность центров, связанных с комплексами (по крайней мере простейших из них). Изолированные атомы халькогенов в положении замещения в решетке кремния являются двухзарядными донорами. Энергии ионизации их основных состояний равны: $\text{S}^0 (\text{S}^+) — 0.32 \text{ эВ} (0.61 \text{ эВ})$, $\text{Se}^0 (\text{Se}^+) — 0.30 \text{ эВ} (0.59 \text{ эВ})$, $\text{Te}^0 (\text{Te}^+) — 0.20 \text{ эВ} (0.41 \text{ эВ})$ [1–3]. Образование основного исследованного комплекса — димера, состоящего из двух атомов халькогена в соседних узлах кристаллической решетки, также дает двухзарядный донор с несколько меньшей энергией ионизации: $\text{S}_2^0 (\text{S}_2^+) — 0.187 \text{ эВ} (0.371 \text{ эВ})$, $\text{Se}_2^0 (\text{Se}_2^+) — 0.206 \text{ эВ} (0.248 \text{ эВ})$, $\text{Te}_2^0 — 0.158 \text{ эВ}$ [2,3]. При определенных режимах температурных обработок пластин кремния, легированных халькогенами, наблюдались и более мелкие донорные состояния — с энергией ионизации $\lesssim 0.1 \text{ эВ}$, которые, по-видимому, связаны с образованием более сложных комплексов [2–7]. Электрическая активность комплексов и значительные различия в энергиях ионизации связанных с ними центров позволяют достаточно просто и надежно экспериментально определять концентрации комплексов различного состава в процессе их образования. Еще одной особенностью, делающей систему кремний, легированный халькогенами, привлекательной для исследования процессов взаимодействия примесных

атомов, является промежуточная величина равновесной растворимости атомов халькогенов в решетке кремния. Ее максимальная величина равна $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что значительно больше растворимости, например, большинства металлических элементов в кремнии и значительно меньше растворимости основных легирующих примесей в кремнии — элементов III и V групп Периодической таблицы Менделеева. Это обстоятельство позволяет обеспечить значительный динамический диапазон концентраций атомов примеси в кристалле для исследований процессов ассоциации дефектов, начиная с низких концентраций, при которых наблюдается начальная стадия образования комплексов, кончая концентрациями, при которых достигается значительное пересыщение, на 3–4 порядка превышающее предел растворимости.

Среди халькогенов наибольший интерес с точки зрения изучения комплексообразования представляет селен, поскольку эта примесь по всем физико-химическим свойствам в кремнии занимает промежуточное положение в ряду S–Se–Te (растворимость, подвижность в кристалле, реакционная способность, положение уровней энергии в запрещенной зоне, соответствие по ковалентному радиусу кремнию и т.д.). Ранее в работе [8] нами были представлены результаты исследования кинетики образования комплексов Se_2 . Цель настоящей работы состоит в исследовании кинетики образования комплексов, содержащих большее число атомов селена, в определении состава этих комплексов и их роли в процессах установления предельных равновесных концентраций примесных атомов в решетке кремния.

2. Эксперимент

Для легирования пластин кремния атомами селена использовалась ионная имплантация. В пластины кремния КДБ-20 (в некоторых случаях КЭФ-7.5, КДБ-10, КДБ-40 и БКДБ-20000) через окисел толщиной от 3 до 50 нм проводилась имплантация ионов селена с энергией 125 кэВ в диапазоне доз $6 \cdot 10^{14} — 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Глубина проникновения атомов селена в этом случае

[¶] E-mail: taskin@thermo.isp.nsc.ru

не превышала ~ 0.1 мкм от поверхности пластин. Дальнейшая разгонка примесных атомов в глубину пластин кремния осуществлялась за счет диффузии при проведении отжига различной длительности и при различных температурах.

Для исследования кинетики формирования простейших примесных комплексов, содержащих 2, 3 и т.д. атомов селена, с помощью высокотемпературных (1200°C) длительных (до 76 ч) отжига создавались исходные диффузионные профили распределения селена с толщиной легированных слоев $\sim 100\text{--}300$ мкм и концентрацией примеси, не превышающей величину $\sim 10^{17}$ см $^{-3}$. При этом практически вся внедренная примесь проникла в глубину пластин. Изменения в концентрациях центров, связанных с комплексами, содержащими атомы селена, регистрировались в процессе дополнительных низкотемпературных отжига ($550\text{--}700^\circ\text{C}$). Длительности этих термообработок в выбранном интервале температур существенно не изменяли предварительно созданное в исходных образцах диффузионное распределение атомов селена. Пространственные распределения электрически активных центров, их концентрации и микроскопические параметры (энергии ионизации, факторы вырождения и т.д.) определялись из измерений и анализа температурных зависимостей эдс Холла и электропроводности при последовательном стравливании слоев кремния, аналогично тому, как это описано в работе [8].

Для исследования процессов пространственного перераспределения атомов селена из имплантированных слоев в глубину образцов и процессов установления предельных равновесных концентраций примесных атомов в решетке кремния для ряда пластин проводились кратковременные отжики непосредственно после имплантации при температурах $T = 1050, 1100$ и 1200°C в течение времени $t = 120, 50$ и 10 мин соответственно. При этом основная часть примесных атомов оставалась в имплантированной области (~ 0.1 мкм), а в глубину образцов проникало от 1 до 4% от числа внедренных атомов. Температуры и длительности отжига были выбраны таким образом, что толщины легированных слоев для всех образцов серии были одинаковы. Кроме пространственного распределения электрически активных центров в этих экспериментах с помощью масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) определялось пространственное распределение атомов селена в образцах (подробное описание использованного метода дано в работе [9]).

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Кинетика формирования комплексов

Как было показано ранее в работе [8], в процессе низкотемпературных обработок пластин кремния, легированных селеном, в них проявляются три донор-

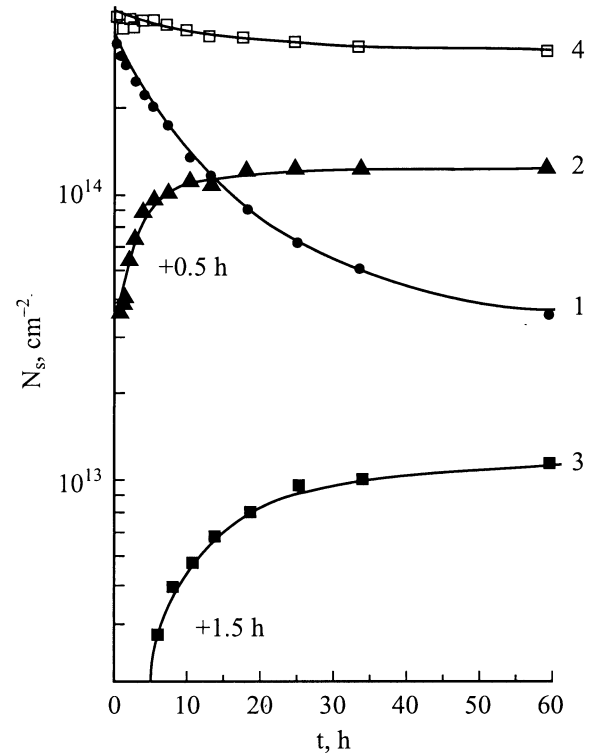


Рис. 1. Кинетика взаимопревращений центров C_1 , C_2 и C_3 при температуре 600°C : 1 — слоевая концентрация центров C_1 , 2 — слоевая концентрация центров C_2 , 3 — слоевая концентрация центров C_3 , 4 — сумма слоевых концентраций центров $N_{s1} + 2N_{s2} + 3N_{s3}$. Доза имплантации селена — $1.2 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$; режим диффузионной разгонки — $1200^\circ\text{C}/24$ ч.

ных центра, C_1 , C_2 и C_3 , с энергиями ионизации, соответствующими переходу из нейтрального состояния в однократно заряженное, равными 0,3, 0,2 и 0,13 эВ соответственно. Там же было показано, что в диапазоне температур $670\text{--}1000^\circ\text{C}$ при изменении концентрации центров в процессе отжига остается примерно постоянной величина

$$N_{s1} + 2N_{s2} + 3N_{s3} = N_{s0}, \quad (1)$$

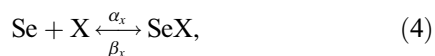
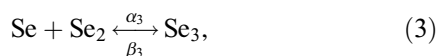
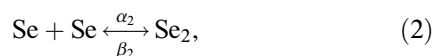
где N_{s1} — полное количество центров C_1 (в атомах на квадратный сантиметр), N_{s2} и N_{s3} — содержание центров C_2 и C_3 соответственно.

Основное внимание в [8] было уделено исследованию взаимных превращений центров C_1 , соответствующих изолированному атому селена в решетке кремния, и центров C_2 , соответствующих двум атомам селена в соседних узлах решетки. Были сформулированы условия преимущественного образования этих центров: дозы имплантации не больше $\sim 1.5 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ и температуры дополнительных отжига не ниже $\sim 670^\circ\text{C}$.

В настоящей работе нас интересовали закономерности образования центров C_3 , накопление которых в исследованных образцах до значительных концентраций наблюдалось при температурах ниже 650°C .

На рис. 1 показаны изменения полной (или слоевой) концентрации (N_s) центров C_1 , C_2 и C_3 в процессе изотермического отжига при температуре 600°C . Аналогичные кинетические кривые были получены и для других температур в диапазоне $T = 550\text{--}700^\circ\text{C}$.

Для всех исследованных образцов характерно уменьшение концентрации центров C_1 и увеличение концентраций центров C_2 и C_3 в процессе проведения отжига. Во всех образцах достигаются стационарные концентрации центров, т.е. продолжение отжига не приводит к дальнейшему изменению их концентрации. Время достижения стационарных концентраций центров увеличивается с уменьшением температуры изотермического отжига, достигая ~ 150 ч при температуре 550°C . Для всех образцов примерно выполняется условие (1), хотя наблюдается незначительное уменьшение величины N_{s0} с уменьшением температуры изотермического отжига (до $\sim 25\%$ при температуре 550°C). Повторный кратковременный отжиг образцов (не более 5 мин) при температуре 1200°C приводит к исходному соотношению между содержанием наблюдаемых донорных центров. Перечисленные выше закономерности кинетики формирования донорных центров позволяют, аналогично тому, как это было сделано в работе [8] для реакции образования квазимолекулы Se_2 , предложить следующую схему квазихимических реакций образования и распада примесных комплексов, ответственных за появление этих центров в кремнии:



где α_2 , α_3 и α_x , β_2 , β_3 и β_x — феноменологические константы, учитывающие скорости прямых и обратных реакций и не зависящие от концентрации реагирующих компонентов. Реакции (2) и (3) описывают последовательное присоединение подвижного компонента — атомов селена в узловых положениях, — приводящее к образованию комплексов Se_2 и Se_3 соответственно. Реакция (4) описывает наблюдаемое нами уменьшение величины N_{s0} в (1) в процессе отжига за счет образования нейтрального центра C_x и записана в виде взаимодействия атома селена с компонентом неизвестной природы — атомом неконтролируемой примеси в кремнии (С, О, N и др.), структурным дефектом и т.д.

Система дифференциальных уравнений, соответствующая схеме реакций (2)–(4), может быть решена с помощью численных методов. В отсутствие заметного диффузионного расплывания исходного профиля атомов в процессе отжига данная система кинетических уравнений является задачей Коши с начальными условиями, соответствующими распределению донорных центров в исходном образце. Для решения этой задачи использовался стандартный метод Рунге–Кутты 4-го порядка [10].

Проверка полученных решений осуществлялась с помощью апостериорных оценок точности по методу Рунге–Ромберга [11] на серии сгущенных и разреженных временных сеток. На рис. 1 сплошными линиями показаны результаты расчета кинетики взаимопревращений центров C_1 , C_2 и C_3 при температуре 600°C . Варьируемыми параметрами в расчете являлись скорости прямых и обратных реакций α_2 , α_3 , α_x , β_2 , β_3 и β_x . Как видно из рисунка, наблюдается хорошее согласие расчета с экспериментальными данными. Для каждой температуры отжига были определены величины скоростей прямых и обратных реакций, отвечающие наилучшему согласию расчетных и экспериментальных кинетических кривых.

3.2. Константы равновесия реакций комплексобразования

Константы скоростей реакции α_i и β_i определяют весь ход кинетической кривой, в том числе и участок, описывающий стационарное состояние реагентов в системе. В случае, когда стационарному состоянию системы соответствует достижение ее равновесного состояния, концентрации реагентов могут быть описаны константами равновесия протекающих в системе реакций. Согласно теории кинетики молекулярных реакций [12], отношение скоростей прямой (α_i) и обратной (β_i) реакций равно константе равновесия данной реакции K_i :

$$K_i = \alpha_i/\beta_i. \quad (5)$$

Другой способ определения констант равновесия реакций (2)–(4) основан на анализе пространственного распределения стационарных концентраций донорных центров в образцах. В случае, когда стационарные концентрации центров соответствуют локально равновесным, константы равновесия могут быть определены как отношение концентраций участников реакции, согласно закону действия масс (справедливому для разбавленных растворов дефектов [13]).

Для реакции (2) константа равновесия K_2 равна:

$$\frac{N_2^\infty}{(N_1^\infty)^2} = K_2, \quad (6a)$$

где N_1^∞ — стационарная концентрация изолированных атомов селена C_1 в данной точке образца, N_2^∞ — стационарная концентрация центров C_2 в этой же точке.

Для реакции (3) константа равновесия K_3 равна:

$$\frac{N_3^\infty}{N_1^\infty N_2^\infty} = K_3. \quad (6b)$$

где N_3^∞ — стационарная концентрация центров C_3 .

Для реакции (4) константа равновесия K_x равна:

$$\frac{N_x^\infty}{N_1^\infty (N_x^{\text{tot}} - N_x^\infty)} = K_x, \quad (6b)$$

где N_x^∞ — стационарная концентрация центров C_x , N_x^{tot} — полная концентрация компонента X в данной точке образца.

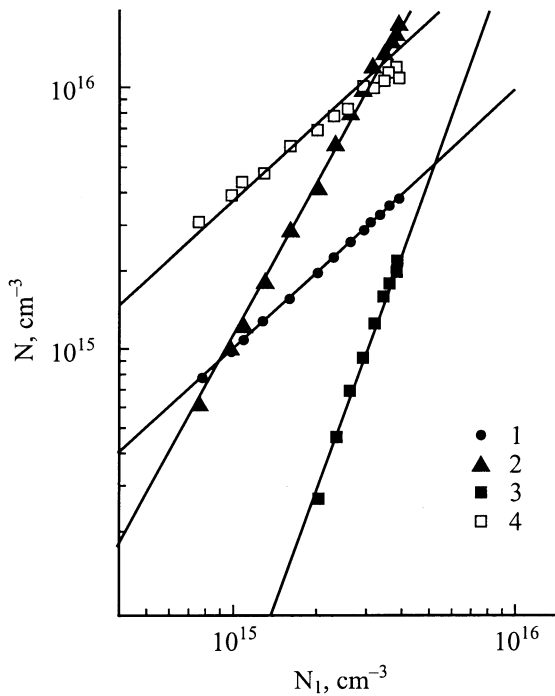


Рис. 2. Зависимости концентраций разных центров от концентрации центров C_1 : 1 — C_1 , 2 — C_2 , 3 — C_3 , 4 — C_x . Доза имплантации $1.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; режим диффузионной разгонки $1200^\circ\text{C}/24 \text{ ч}$; дополнительный отжиг в режиме $600^\circ\text{C}/60 \text{ ч}$.

Как видно из зависимостей (6а)–(6в), концентрация комплексов, состоящих из двух атомов селена, пропорциональна квадрату концентрации изолированных атомов селена; концентрация комплексов, состоящих из трех атомов селена, пропорциональна кубу концентрации изолированных атомов селена; концентрация нейтральных центров, содержащих один атом селена, зависит линейно от концентрации изолированных атомов селена для не слишком больших концентраций последних ($K_x N_1^\infty \ll 1$).

Поскольку легирование пластин кремния проводилось с использованием диффузионной разгонки примеси, пространственное распределение атомов селена характеризуется уменьшением концентрации атомов по мере продвижения в глубину образцов. Следовательно, экспериментальные данные о стационарных концентрациях наблюдаемых центров в различных точках диффузионного профиля позволяют проверить зависимости (6а)–(6в).

На рис. 2 в двойном логарифмическом масштабе построены зависимости концентраций центров (N) от концентрации изолированных атомов селена (N_1) для образца, отожженного при температуре 600°C в течение 60 ч. Наклон прямой, соответствующей концентрациям центров C_2 , равен 2; наклон прямой, соответствующей концентрациям центров C_3 , равен 3; наклон прямой, к которой близки концентрации центров C_x , рассчитанные как изменение суммы концентраций $N_1 + 2N_2 + 3N_3$ относительно исходного распределения, равен 1.

Таким образом, анализ пространственного распределения стационарных концентраций донорных центров подтверждает предполагаемый состав комплексов, а также показывает, что константы равновесия рассмотренных реакций (2)–(4) не зависят от концентраций реагентов.

Уравнения (6а)–(6в) позволяют для каждой температуры по данным о пространственном распределении стационарных концентраций донорных центров определить численные значения констант равновесия реакций, протекающих в кристалле. Величины констант равновесия, определенные с помощью уравнений (6), полностью совпадают с величинами констант равновесия, полученными из анализа кинетики формирования донорных центров как отношение скоростей прямых (α_i) и обратных (β_i) реакций в уравнении (5). Для разбавленных растворов точечных дефектов константы равновесия реакций формирования примесных комплексов имеют вид [13]

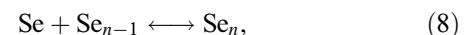
$$K_i = K_{i0} \exp\{E_{bi}/kT\}, \quad (7)$$

где E_{bi} — энергия образования комплекса, T — температура, при которой устанавливается равновесие, k — постоянная Больцмана, K_{i0} — предэкспоненциальный множитель, зависящий от структуры комплекса.

Температурные зависимости констант равновесия реакций (2)–(4), полученные в данной работе, имеют вид, описываемый выражением (7), т.е. ложатся на прямую в координатах $\lg(K_i)$ от $1/kT$. Из наклонов полученных прямых определены энергии образования комплексов E_{bi} : 1.4 эВ для Se_2 , 1.15 эВ для Se_3 и 0.8 эВ для SeX .

3.3. Полимеризация

Рассмотренные выше закономерности образования комплексов Se_2 и Se_3 позволяют предположить возможность образования комплексов Se_n , содержащих большее число атомов селена, в реакциях



являющихся расширением реакций (2)–(4) (так называемая полимеризация атомов селена). Для оценки энергии образования комплексов Se_n может быть принята величина ~ 1 эВ, продолжающая тенденцию в ряду величин энергий образования комплексов Se_2 и Se_3 . Это предположение подтверждается проведенными нами квантово-химическими расчетами,¹ в которых показано, что при образовании комплексов более сложного состава характер химических связей практически не меняется. Согласно расчетам, атомы селена, расположенные в соседних узлах кристаллической решетки, образуют химические связи с соседними атомами кремния и не образуют химических связей между собой. Отличие комплекса Se_2 от комплекса Se_3 состоит в том, что оба атома

¹ Работа будет опубликована в ФТП.

селена в Se_2 имеют по три соседних атома кремния, а при образовании комплекса Se_3 один из атомов селена (центральный) имеет два соседних атома кремния, с которыми образует более прочную химическую связь (имеет больший порядок связи). Каждый следующий атом селена, присоединенный к комплексу, приводит к увеличению числа примесных атомов, имеющих два соседних атома кремния.

Исключение из рассмотренного процесса составляет комплекс Se_6 , состоящий из шести примесных атомов, топологически замкнутых в кольцо. Особенность пространственной структуры этого комплекса — наличие только двух соседних атомов кремния у всех шести атомов селена — приводит к значительно большей энергии его образования (~ 2 эВ) по сравнению с пространственно не замкнутыми комплексами. Кроме того, характер расположения одноэлектронных энергетических уровней этого комплекса позволяет ожидать проявления им свойств нейтрального центра (или очень глубокого донора).

Равновесные концентрации комплексов Se_{n-1} и Se_n в реакциях (8) связаны соотношением

$$\frac{N_n}{N_1 N_{n-1}} = K_n, \quad (9)$$

$$K_n = \frac{\xi_n}{N_{\text{Si}}} \exp \left\{ \frac{E_{bn}}{kT} \right\} \varphi_n(T), \quad (10)$$

где ξ_n — целочисленная константа порядка единицы, возникающая при расчете конфигурационной энтропии (см. [8]), N_{Si} — число узлов решетки кремния в единице объема, E_{bn} — энергия связи комплекса Se_n , $\varphi_n(T)$ — слабо зависящий от температуры множитель, учитывающий зарядовые состояния комплексов, участвующих в реакции (8). С учетом сохранения числа атомов селена, участвующих в реакциях полимеризации, $N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots + nN_n = N_0$ (где n формально может принимать значения вплоть до N_0), можно записать уравнение (с $K_1 \equiv 1$)

$$N_0 - \sum_{m=1}^n \left[m \left(\prod_{i=1}^m K_i \right) N_1^m \right] = 0, \quad (11)$$

которое позволяет определить для заданного N_0 равновесную концентрацию мономеров N_1 и, следовательно, концентрацию любых комплексов N_i в кристалле.

Воспользовавшись полученными выше значениями энергий связи для Se_2 и Se_3 и приняв для всех остальных значение 1 эВ, за исключением комплекса Se_6 , для которого величина E_{b6} была принята равной 2 эВ, можно вычислить распределение атомов селена по комплексам (mN_m) в зависимости от полной концентрации селена N_0 (рис. 3).

Распределение комплексов в пространстве размеров оказывается таким, что во всем диапазоне концентраций основная доля атомов селена содержится в первых,

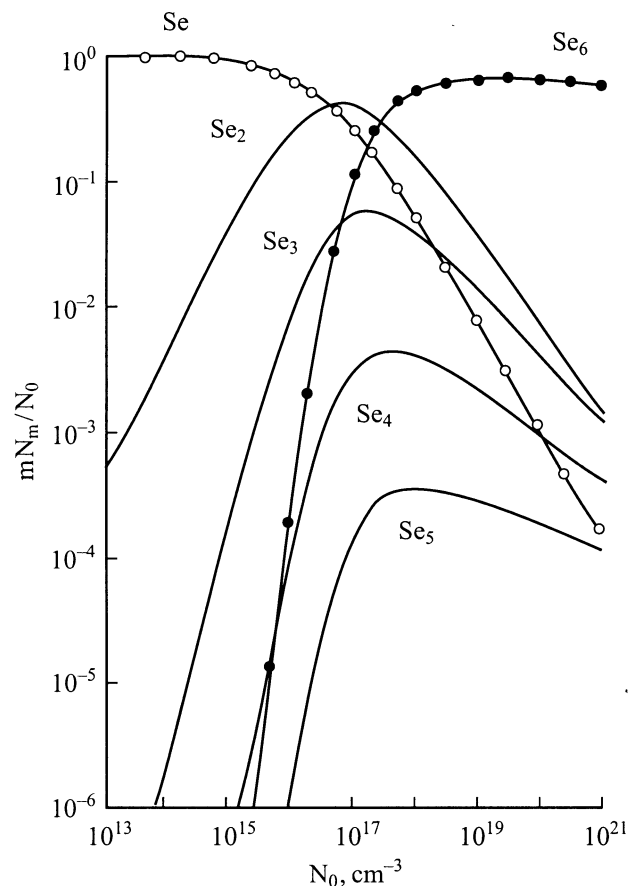


Рис. 3. Доля атомов селена, содержащихся в комплексах Se , Se_2 , Se_3 , Se_4 , Se_5 и Se_6 в условиях равновесия при температуре 900°C , в зависимости от полной концентрации атомов селена в кристалле.

простейших комплексах с $n \leq 6$. Вероятность образования комплекса Se_n большего размера уменьшается с ростом n , поэтому ряд в (11) быстро сходится, и его замена суммой первых нескольких членов является хорошим приближением. При низких концентрациях атомов селена в кристалле практически вся примесь находится в виде изолированных атомов в решетке. При высоких концентрациях основная доля примесных атомов собирается в комплексах Se_6 . Причиной этого является большая энергия связи комплекса Se_6 по сравнению с другими. В промежуточной области концентраций в кристалле наблюдаются комплексы Se_n , содержащие от 2 до 5 атомов селена.

Изменение температуры отжига не меняет качественной картины распределения атомов селена в комплексах разного состава, оно лишь смещает диапазон концентраций, в котором происходит переход от преобладания в решетке кристалла изолированных атомов Se к преобладанию пространственно замкнутого комплекса Se_6 . С уменьшением температуры положение этой переходной области смещается в сторону меньших концентраций примеси.

3.4. Пространственные перераспределения

Как следует из полученных оценок, экспериментальное наблюдение комплексов, содержащих больше трех атомов селена, в слоях с полной концентрацией примеси меньше 10^{17} см^{-3} сильно затруднено (см. рис. 3). Заметного проявления таких комплексов можно ожидать в областях с концентрацией атомов селена не меньше 10^{18} см^{-3} .

Как показано в работе [8], вследствие сравнительно невысокой растворимости селена в кремнии ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$), пространственное распределение с такой высокой концентрацией примеси удастся реализовать только в приповерхностной области кристалла (рис. 4).

Полная концентрация атомов селена в приповерхностных областях пластин (вплоть до концентраций $\sim (2-4) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) определялась с помощью масс-спектрометрии вторичных ионов. Для надежного определения малых концентраций атомов селена, с учетом также пологого характера пространственных распределений примесных атомов в глубине образцов, на „хвостах“ распределений, проводился изотопный анализ, позволявший в измерениях отделить полезный сигнал от шума в области низких концентраций примеси. Концентрация атомов селена в глубине образцов (более 1 мкм от поверхности) восстанавливалась по данным измерений температурных зависимостей эдс Холла и электропроводности при последовательном стравливании слоев кремния.

На рис. 4 показаны профили распределения атомов селена в пластине кремния, имплантированной ионами селена дозой $2.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ после отжига при температуре 1050°C в течение 120 мин, 1100°C в течение 50 мин и 1200°C в течение 10 мин. Следует обратить внимание на логарифмический масштаб оси расстояний. Ширина пространственных распределений атомов селена в глубине образцов ($\sim 14 \text{ мкм}$) примерно на 2 порядка превышает ширину пространственных распределений в приповерхностной области ($\sim 0.1 \text{ мкм}$). Части профилей, обусловленные диффузионным переносом атомов селена, (глубины более 0.1 мкм) имеют вид, характерный для диффузии примеси, концентрация которой ограничена сверху. Предельные концентрации, соответствующие этим участкам профилей на рис. 4, составляют: $2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для 1200°C , $9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для 1100°C и $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для 1050°C . Следует отметить, что изменение концентрации атомов селена в имплантированной области за счет варьирования в широких пределах дозы имплантации приводит лишь к незначительному изменению этих уровней концентраций.

Анализ вклада приповерхностной области (до глубины 0.1 мкм), в которой сосредоточена основная масса имплантированной примеси, в электрическую проводимость образцов показывает, что атомы селена, расположенные здесь, практически не участвуют в образовании электрически активных комплексов — концентрация электронов проводимости в этой области намного меньше, чем концентрация атомов селена. В то же время

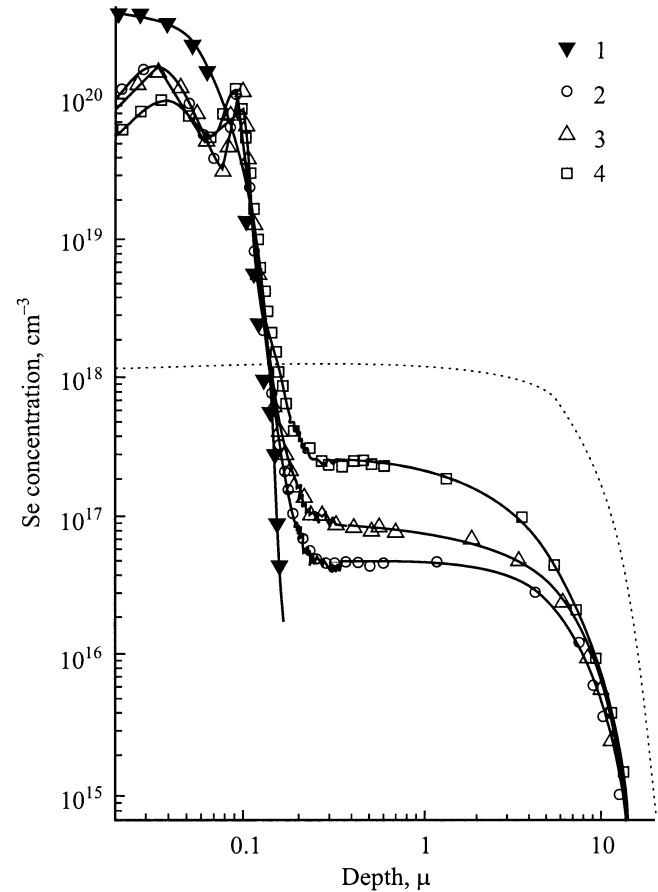


Рис. 4. Профили распределения атомов селена: 1 — после имплантации ионов селена дозой $2.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 2 — после отжига в режиме $1050^\circ\text{C}/120 \text{ мин}$, 3 — после отжига в режиме $1100^\circ\text{C}/50 \text{ мин}$, 4 — после отжига в режиме $1200^\circ\text{C}/10 \text{ мин}$. Линии — расчет (пояснения в тексте).

метод RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) [14] позволяет установить, что после рекристаллизации нарушенного имплантацией слоя основная часть атомов селена ($> 80\%$) находится в узловых положениях. Исходя из тенденций, показанных на рис. 3, можно предполагать, что в этой области значительная доля атомов селена вовлечена в цепочку реакций полимеризации с образованием нейтральных атомов.

Для экспериментального исследования возможности формирования нейтральных центров и кинетики их накопления необходимо использовать температуры прогрева достаточно высокие, для того чтобы рекристаллизовался нарушенный имплантацией слой, отожглись радиационные дефекты, активизировалась примесь. С другой стороны, температуры должны быть достаточно низкими, для того чтобы не происходило заметного диффузионного проникновения примеси в глубину образца и связанного с этим увеличения концентрации электронов в зоне проводимости (этот процесс противоположен процессу уменьшения концентрации носителей заряда за счет образования нейтральных центров в имплан-

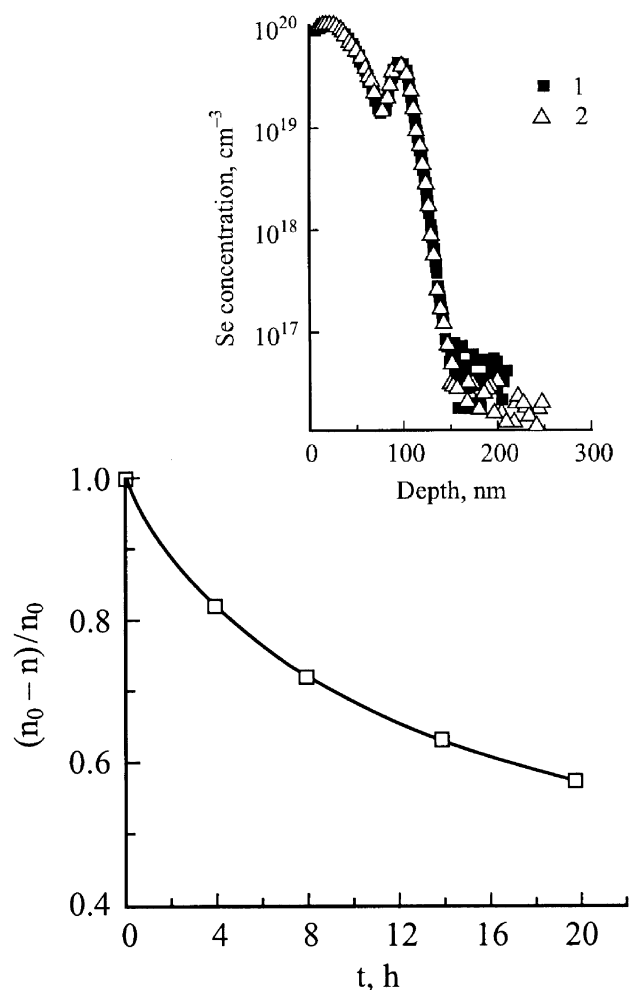


Рис. 5. Изменение концентрации электронов проводимости в процессе отжига при температуре 800°C относительно концентрации электронов в исходном образце. Исходный образец приготовлен путем имплантации пластины кремния ионами селена дозой $1.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и отжига в режиме $700^\circ\text{C}/4 \text{ ч}$. На вставке — полная концентрация атомов селена в образце после 10 мин (1) и 20 ч (2) отжига при температуре 800°C .

тированной области). Перечисленным выше условиям удовлетворяет диапазон температур $700\text{--}800^\circ\text{C}$.

Кинетика формирования нейтральных центров исследовалась в процессе изотермического отжига при температуре 800°C образцов, которые были облучены ионами селена дозой $1.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и отожжены после имплантации при температуре 700°C в течение 4 ч. Полная концентрация атомов селена в исследуемых слоях контролировалась методом ВИМС (см. вставку на рис. 5).

На рис. 5 точками показана наблюдаемая в процессе отжига при температуре 800°C убыль концентрации электронов проводимости относительно концентрации электронов в исходном образце $(n_0 - n)/n_0$. Температурные измерения электропроводности и эдс Холла в этих образцах обнаруживают особенности, характерные

для сильно легированных полупроводников, — отсутствие энергии ионизации донорных центров и низкие значения подвижности свободных носителей заряда ($\sim 20\text{--}40 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$). В этом случае не удастся разделить вклады разных центров в полную проводимость. Доля примеси, проникающей в глубину образца за счет диффузии, незначительна (меньше 0.1% от полного числа атомов), следовательно, изменение проводимости образцов полностью определяется приповерхностной областью кристалла.

Таким образом, в экспериментах по исследованию пространственных распределений примесных атомов в кристаллах с высокой концентрацией селена ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) в приповерхностной области проявляются следующие особенности: 1) формирование предельных концентраций при диффузионном проникновении в глубину кристалла, 2) образование большой концентрации нейтральных центров в приповерхностной области.

Наблюдаемые закономерности пространственных распределений атомов селена находят естественное объяснение в рамках рассмотренной выше модели полимеризации, если считать, что образующиеся комплексы неподвижны (или малоподвижны) в решетке кремния и комплексы Se_6 являются нейтральными центрами.

Уменьшение концентрации подвижных носителей заряда (рис. 5) в приповерхностной области кристалла со временем отжига в рассматриваемой модели связано с образованием нейтральных комплексов Se_6 . На рис. 5 сплошной линией показан расчет кинетики накопления этих комплексов в процессе отжига при температуре 800°C . Наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных кривых (рис. 5) достигается при следующих значениях констант скоростей образования и распада комплексов Se_6 : $\alpha_6 = 5 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3/\text{с}$ и $\beta_6 = 5 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$. Интерпретировать наблюдаемое уменьшение концентрации подвижных носителей заряда в предположении образования нейтральных комплексов Se_X в соответствии с реакцией (4) не удастся по следующим причинам. Во-первых, если исходить из скоростей образования (α_x) и распада (β_x), то формирование центров Se_X при температуре 800°C должно происходить значительно быстрее, чем наблюдаемый темп убыли подвижных носителей заряда. Во-вторых, оценки максимального уменьшения концентрации электронов проводимости в образце за счет образования Se_X дают величину не более 10% от концентрации атомов селена, что значительно меньше изменений, наблюдаемых в эксперименте.

Образование значительных концентраций комплексов Se_6 в приповерхностных областях кристалла играет также существенную роль в описании процесса формирования предельных концентраций при диффузионном проникновении в глубь кристалла. Поскольку в процессе образования комплексов при больших концентрациях атомов примеси основная ее часть сосредоточена в Se_6 (см. рис. 3), концентрация остальных комплексов

в этой области, в том числе и подвижных мономеров, значительно меньше полной концентрации примеси, т. е. ограничена.

Если в соседних областях кристалла концентрация мономеров отлична от данной, то возникает диффузионный поток примеси, и концентрация мономеров в рассматриваемой точке изменится. Стремясь компенсировать недостаток или избыток количества изолированных атомов, комплексы вынуждены распадаться или образовываться для восстановления равновесного распределения. Соответственно изменятся концентрации комплексов различного состава. Поскольку в приповерхностной области в неподвижных комплексах (в основном в Se_6) содержится значительный запас примеси, на 3–4 порядка превышающий количество мономеров, распад сложных комплексов может обеспечить практически постоянную концентрацию мономеров в этой области в течение длительного времени. Описанный процесс подобен диффузии из источника неограниченной мощности.

На рис. 4 сплошными линиями показаны результаты расчета диффузии атомов селена из приповерхностного слоя, полученные с помощью численного решения совместной системы дифференциальных уравнений, описывающих диффузию мономеров и реакции образования и распада комплексов Se_n . Наблюдается хорошее количественное согласие расчетных профилей с экспериментально определенными пространственными распределениями атомов селена. В расчете также удается воспроизвести наблюдаемую температурную зависимость уровней предельных концентраций для диффузии примесных атомов в глубину образцов. Для сравнения пунктиром на рис. 4 показан гипотетический профиль, одинаковый для всех трех температур отжига (в соответствии с выбранными временами отжига), которого следовало бы ожидать в случае, если бы все атомы селена в приповерхностной области находились в состоянии подвижных мономеров. Существенным условием воспроизведения в модельных расчетах отличия на 3–4 порядка концентраций примесных атомов в глубине и в приповерхностной области образцов является большая энергия связи комплекса Se_6 по сравнению с другими.

3.5. Растворимость

Экспериментально наблюдаемые особенности в пространственных распределениях атомов примеси при исследовании диффузии в полупроводниках — например, образование „крыльев“ и „перегибов“ на профилях примесей III и V групп в кремнии — часто используются для количественных оценок растворимости этих примесей в кристалле [15–17].

Как показывает анализ процесса диффузии атомов селена из имплантированного источника в глубину кремния, ограничение на концентрацию атомов селена, попадающих в кристалл из внешней среды, связано с ограничением на концентрацию изолированных атомов

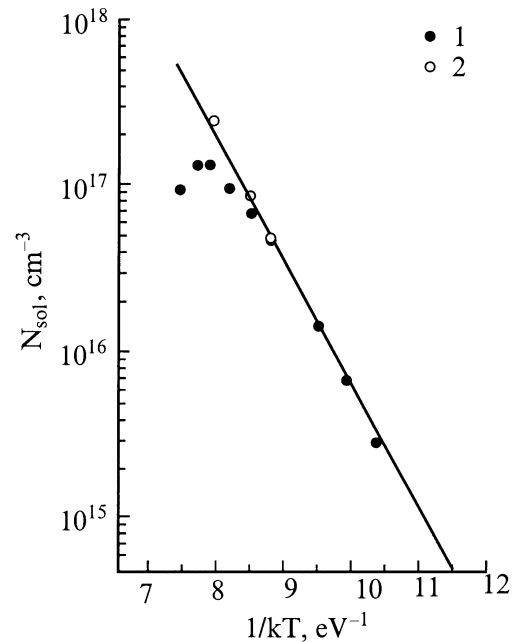


Рис. 6. Температурная зависимость растворимости селена в кремнии: 1 — данные [20], 2 — данные настоящей работы.

(мономеров) за счет образования комплексов селена различного состава (при больших концентрациях преимущественно Se_6). Это означает, что растворимость атомов селена в кремнии может в значительной мере определяться процессами комплексообразования, рассматриваемыми в данной работе.

Для описания температурной зависимости растворимости примесей в полупроводниках существует общее термодинамическое соотношение [13]

$$N_{\text{sol}} = N_{\text{Si}} \exp[\Delta s/k] \exp[-\Delta h/kT], \quad (12)$$

в котором величина растворимости определяется энтальпией (Δh) и энтропией (Δs) смещения. Различия в химической природе и механизмах растворимости различных элементов в кристалле содержатся в этих двух термодинамических величинах.

При построении микроскопических моделей растворимости [18,19] в основном рассматриваются процессы встраивания примесного атома в решетку кристалла и, следовательно, учитывается образование химических связей с атомами решетки, упругие напряжения, вносимые чужеродным атомом в кристалл, и т. д., а такие процессы, как, например, комплексообразование и преципитация, рассматриваются уже относительно установленного предела растворимости. В системе кремний, легированный селеном, по-видимому, основную роль в установлении предельной концентрации примесных атомов играют процессы комплексообразования.

На рис. 6 представлены температурные зависимости предельных концентраций атомов селена в кремнии,

полученные по данным исследования активации донорных центров при различных температурах [20], а также определенные нами методом ВИМС уровни предельных концентраций атомов селена в глубине образцов при температурах 1050, 1100 и 1200°C (началу отсчета по оси $1/kT$ соответствует температура плавления кремния). Температурная зависимость растворимости атомов селена в кремнии, построенная в соответствующих координатах, является линейной и соответствует зависимости (12) для растворимости атомов примеси в узлах кристаллической решетки:

$$N_{\text{solSe}} = N_{\text{Si}} 2 \exp[-1.65 \text{ эВ}/kT]. \quad (13)$$

Анализ температурных зависимостей концентраций изолированных атомов селена N_1 , рассчитанных с использованием приведенных выше оценок энергий связи комплексов, показывает, что зависимости $N_1(T)$ являются экспоненциальными и характеризуются наклоном ~ 1.4 эВ. Это означает, что вклад комплексообразования в энтальпию растворения этих примесей может составлять до 85%.

4. Заключение

В работе представлены результаты исследования процессов образования в кремнии комплексов, связанных с атомами селена.

На основании анализа кинетики формирования донорных центров определены состав простейших комплексов Se_2 , Se_3 и нейтрального центра SeX , а также основные параметры их образования — скорости реакций образования и распада, энергии образования комплексов (1.4 эВ для Se_2 , 1.15 эВ для Se_3 и 0.8 эВ для SeX). Проведен анализ процесса полимеризации атомов селена в кремнии $\text{Se} + \text{Se}_{n-1} \leftrightarrow \text{Se}_n$ и показано, что для наблюдения комплексов, содержащих более трех атомов селена, необходима концентрация атомов селена в кристалле больше $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Проведено исследование диффузии атомов селена из приповерхностной области кристалла, в которой путем имплантации и отжига была создана концентрация атомов селена $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$, и показано, что проникновение примеси в объем кристалла ограничено сверху предельной концентрацией, уровень которой зависит от температуры. Исследована кинетика образования нейтральных центров в приповерхностных областях кристалла при температуре 800°C.

Показано, что как кинетика образования нейтральных центров в приповерхностных областях кристалла, так и особенности диффузии атомов селена из приповерхностной области в глубину кристалла могут быть описаны в предположении о выделенной роли в процессах перераспределения атомов селена топологически замкнутого комплекса Se_6 , электрически нейтрального по своей природе и обладающего большей энергией образования по сравнению с другими комплексами.

Установленные закономерности пространственных перераспределений примесных атомов позволяют рассматривать равновесную растворимость атомов селена в кремнии как результат формирования определенного уровня концентрации мономеров в процессе образования комплексов.

Список литературы

- [1] E. Janzen, H.G. Grimmeiss. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **15**, 5791 (1982).
- [2] E. Janzen, R. Stedman, G. Grossmann, H.G. Grimmeiss. Phys. Rev. B, **29**, 1907 (1984).
- [3] E. Janzen, G. Grossmann, R. Stedman, H.G. Grimmeiss. Phys. Rev. B, **31**, 8000 (1985).
- [4] S.D. Brotherton, M.J. King, G.J. Parker. J. Appl. Phys., **52** (7), 4649 (1981).
- [5] H.G. Grimmeiss, E. Janzen. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **14**, 33 (1983).
- [6] V. Kalyanaraman, M.M. Chandra, V. Kumar. J. Appl. Phys., **54**, 6417 (1983).
- [7] N. Sclar. J. Appl. Phys., **52**, 5207 (1981).
- [8] А.А. Таскин, Е.Г. Тишковский. ФТП, **32**, 1306 (1998).
- [9] А.А. Таскин, Б.А. Зайцев, В.И. Ободников, Е.Г. Тишковский. ФТП, **34**, 318 (2000).
- [10] А.А. Самарский. Теория разностных схем (М., Наука, 1983).
- [11] Н.Н. Калиткин. Численные методы (М., Наука, 1978).
- [12] К.В. Гардинер. Стохастические методы в естественных науках (М., Мир, 1986).
- [13] С.В. Булярский, В.И. Фистуль. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках (М., Наука, 1997).
- [14] Н.Н. Герасименко, Б.А. Зайцев, В.С. Куликаускас, А.А. Таскин, Е.Г. Тишковский. Тез. докл. Всес. конф. „Ионно-лучевая модификация материалов“ (Каунас, 1989) с. 56.
- [15] D. Nobili, S. Solmi, A. Parisini, M. Derdour, A. Armigliato, L. Moro. Phys. Rev. B, **49**, 2477 (1994).
- [16] A. Istratov, C. Flink, H. Hieslmair, E.R. Weber, N. Heiser. Phys. Rev. Lett., **81**, 1243 (1998).
- [17] M.B. Huang, I.V. Mitchell. J. Appl. Phys., **85**, 174 (1999).
- [18] K. Weisser. J. Phys. Chem. Sol., **7**, 118 (1958).
- [19] K. Weisser. J. Phys. Chem. Sol., **17**, 149 (1960).
- [20] H.R. Vydyanath, J.S. Lorenzo, F.A. Kroger. J. Appl. Phys., **49**, 5928 (1978).

Редактор Л.В. Шаронова

Formation of selenium related complexes in silicon

A.A.Taskin, E.G. Tishkovsky

Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract The results of the investigation of formation of selenium related complexes in silicon are presented. Based on the analysis of the kinetics of donor centers accumulation, the composition of the simplest complexes and principal parameters of their formation were considered. Analysis of the selenium polymerization $[\text{Se} + \text{Se}_{n-1} \leftrightarrow \text{Se}_n]$ in silicon, which gave the opportunity to describe quantitatively peculiarities of selenium diffusion deep into the crystal from the implanted region, was carried out. Equilibrium solubility of selenium in silicon was considered as the result of the occurrence of the limited concentration of selenium monomers involved into the complex formation processes.