

05:06

Низкотемпературная диффузия натрия, имплантированного в кремний

© А.В. Заставной, В.М. Король

Южный федеральный университет,
Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону
E-mail: vkorol@ctsnet.ru

Поступило в Редакцию 29 сентября 2015 г.

Диффузия имплантированного натрия (энергия ионов $E = 300$ keV, доза $\Phi = 5 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$) изучалась в кремнии, выращенном методом зонной плавки с низкой концентрацией кислорода $N_O(\text{fz-Si})$ и методом Чохральского в магнитном поле ($m\text{Cz-n-Si}$ и $m\text{Cz-p-Si}$) с $N_O \approx 5 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$, при температурах отжига $T_{ann} = 500 - 420^\circ\text{C}$ ($t_{ann} = 72 - 1000$ h). В fz-Si температурная зависимость коэффициента диффузии $D(10^3/T)$ в широком интервале $T_{ann} = 900 - 420^\circ\text{C}$ является аррениусовской с параметрами $E_{fz} = 1.28$ eV и $D_0 = 1.4 \cdot 10^{-2}$ см 2 /s. Такими же параметрами описывается подобная зависимость в $m\text{Cz-Si}$ в интервале $T_{ann} = 900 - 700^\circ\text{C}$. Однако с уменьшением T_{ann} она характеризуется все более низкими значениями D по сравнению с fz-Si, что связано с образованием сложных комплексов типа Na-O_n (n более 1). Оценка энергии активации этих комплексов дает величину $\Delta E \approx 2.3$ eV.

Уже в первых экспериментах по ионной имплантации натрия в Si, выполненных во второй половине прошлого века, было установлено, что небольшая доля внедренных атомов проявляет свойства подвижных мелких доноров, хотя при введении их термодиффузией этого не наблюдается. Такое необычное поведение примеси в зависимости от способа введения в значительной мере стимулировало исследование ее свойств (см., например, обзор [1], в котором приведены публикации до 1985 года). В последующие годы также наблюдается интерес к этой проблеме [2–10].

К настоящему времени диффузия имплантированного натрия изучалась при температуре отжига T_{ann} выше 500°C [1,5–7,10]. В работе [8] предложено использовать натрий для формирования глубокого донорного профиля в высокоомном Si применительно к технологии производства силовых приборов. Вместо традиционной диффузии фосфора

(1300°C, 100 h) авторы применили совместную имплантацию фосфора и натрия с последующим отжигом при 750°C 35 min, при котором достигается достаточно высокий уровень легирования фосфором и одновременно создается глубокий n -слой $\sim 150 \mu\text{m}$ в результате диффузии атомов натрия. Для решения подобных задач необходимо иметь сведения о термической устойчивости примеси натрия при меньших температурах. Данная работа частично восполняет этот пробел.

В работе использовался кремний p -типа с низкой концентрацией кислорода N_{O} (fz-Si) и удельным сопротивлением $\rho = 2-3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ и выращенный методом Чохральского в магнитном поле ($m\text{Cz-}n\text{-Si}$ и $m\text{Cz-}p\text{-Si}$) с высокой $N_{\text{O}} \leq 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ и $\rho = 0.5$ и $1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ соответственно. Имплантация ионов натрия проводилась при энергии $E = 50$ и 300 keV и дозе $\Phi = 5 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Разгонка внедренных атомов проводилась в кварцевой трубе на воздухе при $T_{\text{ann}} = 500-420^\circ\text{C}$. Время разгонки (t_{ann}) изменялось от нескольких десятков до $\sim 1000 \text{ h}$, чтобы иметь удобный для измерения профиль проводимости $\sigma_s(x)$ шириной $50-160 \mu\text{m}$. Перед разгонкой образцы кратковременно отжигались ($T_1 = 590-630^\circ\text{C}$, $5-15 \text{ min}$) для создания мелкого профиля натрия, выполняющего роль диффузионного источника. Профили концентрации свободных электронов $n(x)$ находились по профилям $\sigma_s(x)$, измеренным 4-зондовым методом при последовательном удалении слоев шлифовкой. Поскольку концентрация доноров не превышала $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, то подвижность электронов вдоль диффузионного слоя принималась равной $\mu = 1250 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Коэффициент диффузии натрия в $m\text{Cz-Si}$ находился по профилям донорных атомов натрия $N_{\text{Na}}(x) = n(x) - N_d$, где N_d — измеренная концентрация доноров в оставшейся после шлифовки части образца. В таком Si в исследуемом интервале T_{ann} образуются, как известно, термодоноры (TD). Для их удаления образцы после длительной разгонки подвергались кратковременному отжигу ($T_2 = 600-630^\circ\text{C}$, $5-15 \text{ min}$) [11]. Тем не менее в измеряемую величину N_d кроме донорных атомов фосфора может входить незначительная доля оставшихся не отождествленных TD. Для учета вклада дополнительных отжигов в расширение профиля натрия использовалось равенство: $D_{\text{eff}}t_{\text{eff}} = D_1t_1 + Dt_{\text{ann}} + D_2t_2$, где D_{eff} — эффективный коэффициент диффузии натрия в измеренном донорном профиле, D_1 , t_1 и D_2 , t_2 — коэффициент диффузии и длительность соответствующего отжига. Полагая $t_{\text{eff}} \approx t_{\text{ann}}$, имеем формулу для

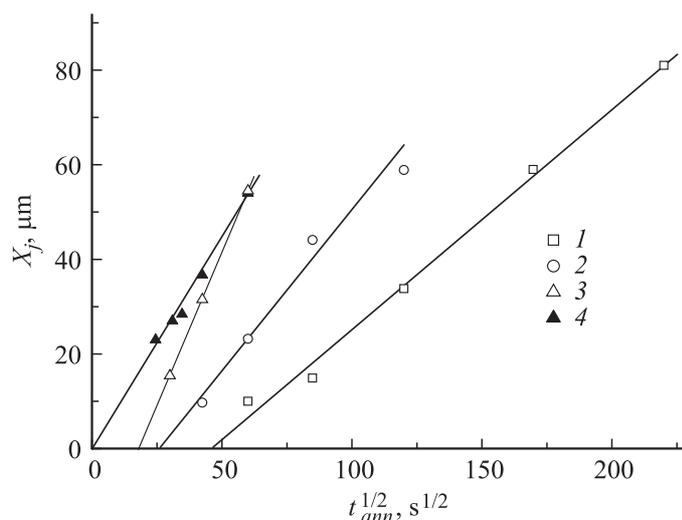


Рис. 1. Зависимость глубины залегания $n-p$ -перехода X_j в $mCz-p-Si$ от времени отжига. Температура отжига, °C: 1, 4 — 550, 2 — 575, 3 — 600. Энергия ионов, keV: 1–3 — 300, 4 — 50.

расчета коэффициента диффузии натрия

$$D = D_{eff} - (D_1 t_1 + D_2 t_2) / t_{ann}. \quad (1)$$

В образцах fz-Si в исследуемом диапазоне T_{ann} поправкой $D_1 t_1$ можно пренебречь ввиду ее малости по сравнению с $D t_{ann}$.

В работе [8] показано, что диффузия имплантированного натрия $T_{ann} \leq 600^\circ\text{C}$ характеризуется некоторой задержкой (инкубационный период t_d), что связано с присутствием структурных нарушений и радиационных комплексов, в состав которых могут входить атомы натрия. Так, в $mCz-p-Si$ при энергии ионов натрия $E = 50 \text{ keV}$ и $T_{ann} = 550^\circ\text{C}$ время t_d составляет $\sim 1 \text{ h}$, а в fz-Si при $T_{ann} = 500^\circ\text{C}$ равно $\approx 1.5 \text{ h}$. В данной работе подобные измерения t_d проводились на образцах fz-Si при $E = 300 \text{ keV}$. Результаты измерений (рис. 1) представлены в виде зависимости глубины залегания $n-p$ -переходов X_j от времени отжига t_{ann} в координатах $X_j = f(t_{ann}^{0.5})$ для $T_{ann} = 600, 570$ и 550°C . Видно, что они имеют вид прямых линий. Их пересечение

Характеристики образцов (рис. 2)

Образец*	Φ , cm^{-2}	T_1 , $^{\circ}\text{C}$	t_1 , min	T_{ann} , $^{\circ}\text{C}$	t_{ann} , h	T_2 , $^{\circ}\text{C}$	t_2 , min	D , cm^2/s
<i>mCz-n-Si</i> (рис. 2, <i>a</i>)								
1	$2 \cdot 10^{15}$	630	15	—	—	—	—	$5.4 \cdot 10^{-10}$
2	$3 \cdot 10^{15}$	625	5	500	72	—	—	$3.0 \cdot 10^{-11}$
3	$3 \cdot 10^{15}$	600	5	470	482	600	10	$1.5 \cdot 10^{-12}$
4	$1.5 \cdot 10^{15}$	615	10	430	1150	590	15	$2.4 \cdot 10^{-13}$
<i>fz-Si</i> (рис. 2, <i>b</i>)								
1	$2 \cdot 10^{15}$	630	15	—	—	—	—	$1.2 \cdot 10^{-9}$
2	$3 \cdot 10^{15}$	630	10	500	72	—	—	$7.5 \cdot 10^{-11}$
3	$3 \cdot 10^{15}$	630	10	465	336	—	—	$2.7 \cdot 10^{-11}$
4	$2 \cdot 10^{15}$	610	10	440	670	—	—	$1.5 \cdot 10^{-11}$
5	$1.5 \cdot 10^{15}$	615	10	430	1030	—	—	$5.9 \cdot 10^{-12}$
6	$1.5 \cdot 10^{15}$	615	10	420	986	—	—	$4.2 \cdot 10^{-12}$

* Номера образцов совпадают с номерами кривых на соответствующем рисунке.

с осью абсцисс определяет время t_d , которое для указанных T_{ann} равно 5.5, 9.5 и 36 min соответственно (прямые 1–3). Отметим, что при $T_{ann} = 600^{\circ}\text{C}$ (прямая 3) время t_d не равно нулю в противоположность $E = 50 \text{ keV}$ (кривая 4).

На рис. 2 даны профили распределения донорных атомов натрия, измеренные в *mCz-Si* (*a*) и *fz-Si* (*b*). Характеристики образцов приведены в таблице: доза ионов Φ , режим разгонки (T , t_{ann}) и дополнительных отжигов (T_1 , t_1), (T_2 , t_2), измеренный коэффициент диффузии D , при этом номера образцов совпадают с номерами соответствующих кривых. На каждом рисунке приведен вид исходного профиля натрия при максимальной температуре отжига $T_1 = 630^{\circ}\text{C}$ из всех используемых. Для образцов *fz-Si* при $T_{ann} = 430$ и 420°C (рис. 2, *b*, кривые 5, 6) наблюдается заметное уменьшение числа участвующих в диффузии атомов натрия по сравнению с более высокими температурами T_{ann} (кривые 2–4), что можно объяснить процессом обратной их диффузии, которая наблюдается при температурах отжига $T_{ann} > 600^{\circ}\text{C}$ [1,3,9].

На рис. 3 приведена зависимость $D(10^3/T)$, измеренная в образцах *fz-Si* (светлые кружки), *mCz-n-Si* (светлые квадраты и черные

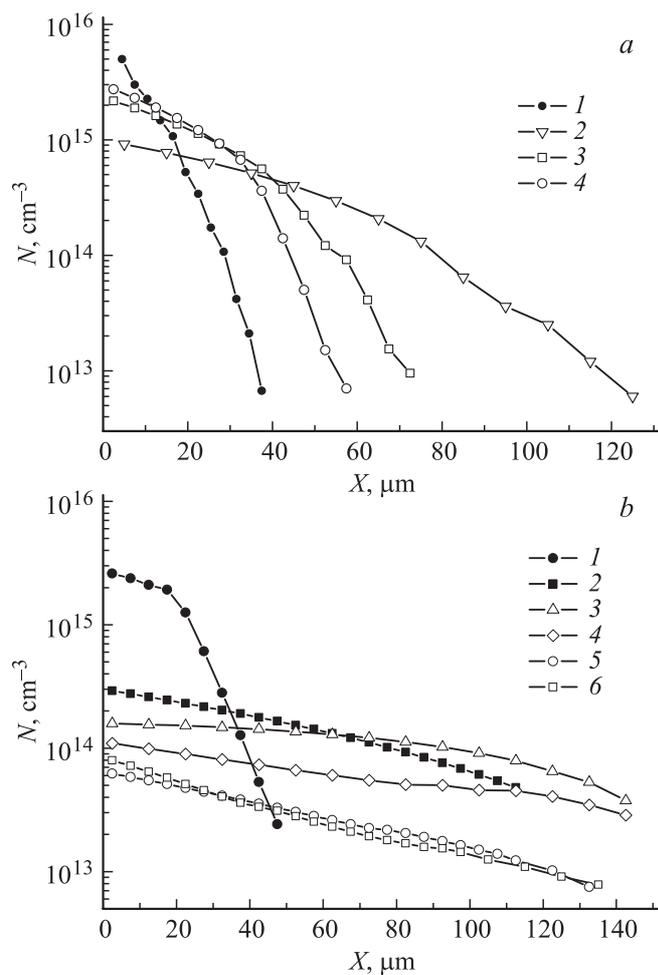


Рис. 2. Профили распределения донорных атомов натрия в $m\text{Cz-}n\text{-Si}$ (a) и fz-Si (b). Характеристики образцов приведены в таблице.

треугольники) и $m\text{Cz-}p\text{-Si}$ (светлые треугольники). Экспериментальные точки при $T_{\text{ann}} > 500^\circ\text{C}$ получены ранее [6,10]. Видно, что в fz-Si эта зависимость в широком интервале T_{ann} является аррениусовской

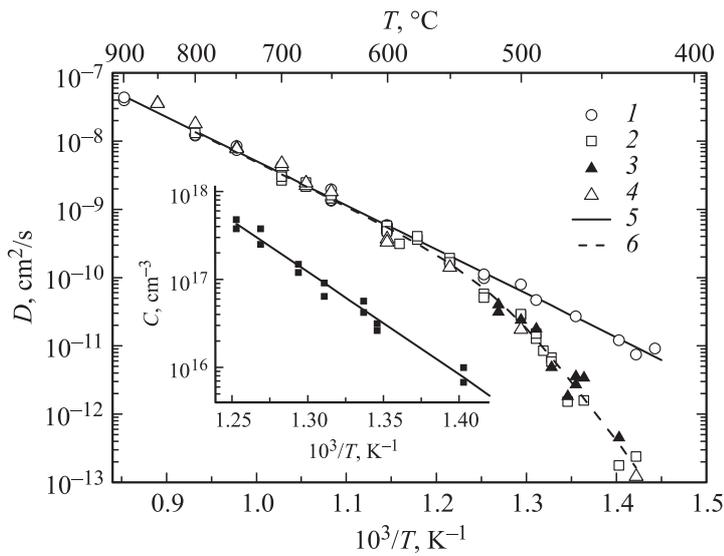


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента диффузии натрия в *fz*-Si (1) и *mCz-n*-Si (2 — 300 keV, 3 — 50 keV) и *mCz-p*-Si (4): сплошная линия (5) — аррениусовская зависимость $D_{fz}(10^3/T)$ с параметрами $E_{fz} = 1, 28$ eV и $D_0 = 1.4 \cdot 10^{-2}$ cm²/s; штриховая линия (6) — расчетная зависимость эффективного коэффициента диффузии $D_{cz}(10^3/T)$ в кислородном Si с параметрами: $\Delta E_{Na} = 2.3$ eV и $C_0 = 1.9 \cdot 10^{32}$ cm⁻³. На вставке: температурная зависимость константы диссоциации C .

(сплошная прямая) с диффузионными параметрами $E_{fz} = 1.28$ eV и $D_0 = 1.4 \cdot 10^{-2}$ cm²/s, которые хорошо согласуются с данными [7]. Зависимость $D(10^3/T)$ в *mCz*-Si в интервале $T_{ann} = 900-700$ °C совпадает с аналогичной зависимостью в *fz*-Si. Однако с понижением T_{ann} она все более отклоняется вниз от прямой линии, т. е. имеет место „замедление“ диффузии натрия, что связано с взаимодействием атомов натрия и кислорода с образованием предположительно комплексов Na–O [6]. Предполагается [10], что при низких температурах комплексы Na–O, подобно комплексам Li–O, являются неподвижными мелкими донорами [12,13]. Рост температуры приводит к обратимому процессу их распада $NaO^+ \rightleftharpoons Na^+ + O$, при котором освободившиеся атомы натрия

принимают участие в диффузии. В равновесном состоянии концентрация комплексов Na–O и продуктов их распада характеризуется равенством $(\text{NaO}^+)C = (\text{Na}^+)(\text{O})$, в котором константа диссоциации C является функцией температуры $C = C_0 \exp(-\Delta E_{\text{Na}}/kT)$, где ΔE_{Na} — энергия связи комплекса Na–O. Близость свойств примесей натрия и лития позволяет предположить, что коэффициенты диффузии натрия в $m\text{Cz-Si}$ (D_{cz}) и $fz\text{-Si}$ (D_{fz}) при одной и той же температуре связаны тем же соотношением, что и для лития [12]:

$$D_{\text{cz}} = D_{\text{fz}}/(1 + N_{\text{O}}/C), \quad (2)$$

где N_{O} — концентрация кислорода. По этой формуле находился набор значений C для построения ее температурной зависимости (вставка на рис. 3). Прямая линия на этом рисунке характеризуется параметрами $\Delta E_{\text{Na}} = 2.3 \text{ eV}$ и $C_0 = 1.9 \cdot 10^{32} \text{ cm}^{-3}$, которые использовались для аппроксимации экспериментальных значений D_{cz} расчетной зависимостью $D_{\text{cz}}(10^3/T)$ (штриховая линия на рис. 3). Отметим, что найденная величина ΔE_{Na} существенно выше полученной нами ранее (0.82 eV) в интервале $T_{\text{ann}} = 600\text{--}500^\circ\text{C}$ [10]. Это связано с тем, что при описании измеренных значений коэффициентов диффузии D_{cz} расчетной зависимостью использовалось существенно меньшее значение параметра $C_0 = 4.5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Резкое уменьшение D_{cz} при температурах $T_{\text{ann}} < 500^\circ\text{C}$, при которых интенсивно генерируются ТД, наводит на мысль о том, что натрий при взаимодействии с кислородом образует более сложные комплексы типа Na-O_n (здесь $n > 1$), у которых энергия связи существенно больше, чем у простого комплекса Na–O. В результате такого взаимодействия атомы натрия становятся в значительной степени малоподвижными. Комплексы подобного вида наблюдаются в кремнии, легированном азотом [14]. Образующиеся комплексы N-O_n (число атомов кислорода от 2 до 5) характеризуются энергией связи $\sim 2.5 \text{ eV}$, которая близка к измеренной нами величине ΔE_{Na} .

Таким образом, энергия активации диффузии натрия в $m\text{Cz-Si}$ при $T_{\text{ann}} \geq 700^\circ\text{C}$ совпадает с энергией активации диффузии его в $fz\text{-Si}$ ($E_{\text{fz}} = 1.28 \text{ eV}$), а при меньших температурах ее эффективное значение возрастает по причине взаимодействия натрия с кислородом с образованием не только простых комплексов типа Na–O, но и более сложных типа Na-O_n . В $fz\text{-Si}$ зависимость $D(10^3/T)$ в широком интервале температур $T_{\text{ann}} = 900\text{--}420^\circ\text{C}$ является аррениусовской с параметрами $E_{\text{fz}} = 1.28 \text{ eV}$ и $D_0 = 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Авторы благодарны В.А. Дравину за проведение высоковольтной имплантации натрия.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектные части гос. задания темы № 1927(213.01-11/2014-21), 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К) и ФЦП (ГК № 14.575.21.0007).

Список литературы

- [1] *Korol V.M.* // Phys. Stat. Solidi. A. 1988. V. 9. P. 9–34.
- [2] *Wang W.H., Boles W., Illgner C. et al.* // Thin Solid Films. 1997. V. 295. P. 169.
- [3] *Король В.М., Заставной А.В.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2001. № 5. P. 74.
- [4] *Francois-Saint-Cyr H., Anoshkina E., Stevie F. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2001. V. 19. P. 1769.
- [5] *Король В.М.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2005. № 1. С. 105.
- [6] *Король В.М., Веденяпин С.А., Заставной А.В., Овчинников В.* // ФТП. 2008. Т. 42. В. 9. С. 1140.
- [7] *Король В.М., Кудрявцев Ю.А., Заставной А.В., Веденяпин С.А.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2009. № 4. С. 41.
- [8] *Король В.М., Астахов В.П., Веденяпин С.А., Заставной А.В.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2011. № 4. С. 59.
- [9] *Hvidsten Dahl E., Madsboll J., Soiland A.-K. et al.* // Semicond. Sci. Technol. 2013. V. 28. P. 105 010.
- [10] *Заставной А.В., Король В.М.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2014. № 11. С. 93.
- [11] *Cazcarra V., Zunino P.* // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. N 8. P. 4206.
- [12] *Pell E.M.* // Phys. Rev. 1960. V. 119. P. 1222.
- [13] *Pell E.M.* // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 1048.
- [14] *Alta H.Ch., Gomeniuka Y.V., Bittersberger F. et al.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2006. V. 9. P. 114–116.