

## ВОСХОДЯЩАЯ ДИФфуЗИЯ ПРИМЕСИ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ НАГРЕТОГО КРЕМНИЯ: ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Г. А. Качурин, Г. В. Гадияк,<sup>1</sup> В. И. Шатров,<sup>1</sup> И. Е. Тыщенко

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Новосибирск, Россия  
(Получена 28.05.1992. Принята к печати 8.06.1992)

Наблюдаемое экспериментально стягивание примесных атомов в пики при ионном облучении нагретого кремния (восходящая диффузия) промоделировано численно на ЭВМ. Подвижным компонентом считалась пара примесный атом—дефект, имеющая энергию связи  $E_b$ , а атомы примеси в узлах решетки считались неподвижными. Вероятность образования пар была пропорциональна квазистационарной концентрации генерируемых облучением точечных дефектов с максимумом, соответствующим  $R_d$ -максимуму выделения ионами упругих потерь. Система уравнений непрерывности учитывала диффузию пар, дефектов и взаимодействие примеси с дефектами. Решение линеаризованных уравнений осуществлялось методом исключения Гаусса для ленточных матриц. Показано, что модель приводит к перераспределению примеси под облучением от изначально равномерного к системе из двух пиков, разделенных минимумом концентрации на глубине  $R_d$ . Концентрация ионов примеси в пиках превышает исходную, а их величина и положение являются функциями диффузионных длин пар и дефектов. Рассмотрен также асимметричный случай, когда диффузионные длины по обе стороны от  $R_d$  не одинаковы. Результаты моделирования количественно и качественно соответствуют экспериментам, причем варьируемые численные параметры находятся в физически обоснованных интервалах значений.

**Введение.** Сокращение размеров приборных элементов до микронного и субмикронного уровней потребовало тщательного анализа наблюдаемых отклонений в распределении примесных атомов от обычных диффузионных профилей. Такие отклонения наблюдаются при ионном облучении нагретого кремния, импульсном отжиге, термическом окислении, двойной диффузии и других операциях. Изменения коэффициентов диффузии примесей  $D_i$  по сравнению с равновесными значениями объясняются в этих случаях введением дополнительных подвижных точечных дефектов. Учет их распределения по глубине позволяет правильно предсказать трансформацию диффузионных профилей при наличии контролируемого источника избыточных точечных дефектов [<sup>1, 2</sup>].

Многие исследования показали, однако, что в определенных условиях происходит не просто трансформация, а движение примесных атомов против видимого градиента концентрации [<sup>2-6</sup>]. Экспериментальные профили легирования с пиками восходящей диффузии показаны на рис. 1. Восходящая диффузия не может быть объяснена зависимостью  $D_i$  от координаты, если подразумевается сохранение принципа случайных блужданий [<sup>2</sup>]. Простейшим объяснением формирования концентрационных пиков является выпадение примеси в осадок на стабильных структурных нарушениях [<sup>7, 8</sup>]. Однако, согласно электрофизическим измерениям, реализуются и такие случаи, когда собравшиеся в пики атомы занимают регулярные узловые позиции и проявляют обычные донорные или акцепторные свойства [<sup>2, 4, 6</sup>]. Для объяснения эффекта выдвигались

<sup>1</sup> Институт теоретической и прикладной механики Сибирского отделения Российской академии наук, 630000, Новосибирск.

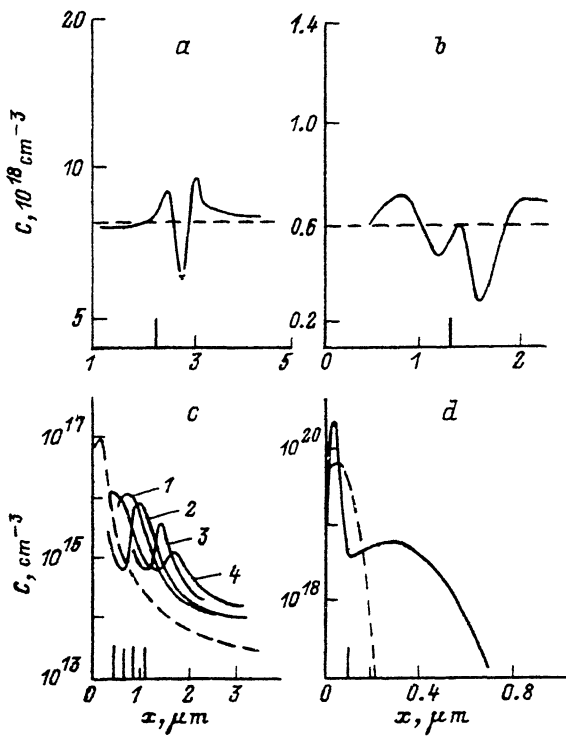


Рис. 1. Экспериментальные профили перераспределения примеси в кремнии после высокотемпературного ионного облучения по данным: *a* — [3], *b* — [2], *c* — [4], *d* — [6]. Исходные распределения показаны штриховой линией. На шкалах глубин отмечены соответствующие значения  $R_d$ , кэВ: *a* —  $H_2^+$ , 500; *b* —  $H^+$ , 150; *c* —  $H^+$ . 1 — 50, 2 — 80, 3 — 110, 4 — 140; *d* —  $Ag^+$ , 135.

разные причины: наличие тех или иных полей [9], нарушение принципа случайных блужданий [10, 11], способность примеси диффундировать двумя взаимодействующими потоками [2-4]. Последний подход впервые изложен в [2], а в [3] показано, что расчет приводит к формированию при «горячем» протонном облучении двух концентрационных пиков, разделенных областью пониженной концентрации примесей. Оставался открытым вопрос, что является быстрым и медленным диффузантами. В работе [4] было высказано предположение, что медленно диффундируют атомы замещения, а быстро — пары примесный атом—дефект, имеющие достаточно большое время жизни  $\tau_p$ . Однако количественный анализ в [4] проведен не был, а только он может дать ответ на вопрос о правомерности этого предположения.

В настоящей работе численно промоделирована ускоренная диффузия бора в кремнии при высокотемпературном ионном облучении, причем подвижным компонентом считались пары бор—дефект. Такой подход позволяет, на наш взгляд, проанализировать зависимость диффузионных профилей от параметров, имеющих четкий физический смысл и допускающих реальную оценку пределов их возможных изменений.

### Расчетная модель

Для простоты рассмотрен случай, когда исходно примесь с концентрацией  $C_0$  распределена равномерно. Ионное облучение нагретого образца плотностью тока  $j$

генерировало подвижные дефекты с начальным распределением по гауссиане с максимумом  $R_d$  и страгглингом  $\Delta R_d$ , соответствующим максимальным упругим потерям ионов и дисперсии кривой потерь. Считалось, что атомы примеси в узлах решетки неподвижны и перемещаться могут только в том случае, если образуют пару с избыточными подвижными дефектами. Поскольку дефекты диффундируют из области генерации в обе стороны и их концентрация  $C_d$  уменьшается во времени с постоянной  $\tau_d$ , вероятность образования пары меняется по глубине. Она максимальна вблизи  $R_d$  и быстро убывает с глубиной, что и должно привести к выносу примеси в виде подвижных пар из области  $R_d$  и к накоплению ее по обе стороны в пики, где примесные атомы после распада пары занимают регулярные узловые позиции. Положение пиков будет зависеть от времени жизни пар  $\tau_p$  и их диффузионной длины  $L_p$ . При учете диффузии дефектов, пар и взаимодействия примеси и дефектов можно записать систему уравнений

$$\frac{dC_p}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} D_p \frac{\partial C_p}{\partial x} + K_1 C_d C - K_2 C_p, \quad (1)$$

$$\frac{dC_d}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} D_d \frac{\partial C_d}{\partial x} - \frac{C_d - C_d^0}{\tau_d} - K_1 C_d C + K_2 C_p + G, \quad (2)$$

$$\frac{dC}{dt} = -K_1 C_d C + K_2 C_p. \quad (3)$$

Здесь  $G$  — генерационный член,  $C_p$  и  $C$  — концентрации примесных атомов в парах и в замещающей позиции,  $C_d^0$  — равновесная концентрация дефектов,  $K_1$  и  $K_2$  — константы реакций образований и распада пары,  $D_d$  и  $D_p$  — коэффициенты диффузии дефектов и пар.

Краевые условия для системы были следующие:

$$C_p(x, t = 0) = 0, \quad C_d(x, t = 0) = C_d^0, \quad C(x, t = 0) = C_0,$$

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial x} \right|_{x=L} = 0, \quad \left. C_d(x) \right|_{x=0} = \left. C_d(x) \right|_{x=L} = C_d^0, \quad \left. \frac{\partial C(x)}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial C(x)}{\partial x} \right|_{x=L} = 0,$$

где  $L$  — толщина кристалла.

Для численного решения системы уравнений (1)–(3) использовалась неявная схема. Производные по времени были аппроксимированы направленными назад конечно-разностными формулами второго порядка точности, пространственные производные были аппроксимированы формулами первого порядка точности на неравномерной сетке. При решении системы нелинейных уравнений была использована линеаризация по Ньютону. Решение линеаризованных уравнений осуществлялось методом исключения Гаусса для ленточных матриц. Конечно-разностная схема была адаптивной, сгущение происходило в областях больших первых и вторых производных концентраций примеси и точечных дефектов.

### Оценка расчетных параметров

Считалось, что образование пары происходит всякий раз, когда подвижный дефект приближается к неподвижному атому на расстояние  $r \leq 1$  нм. Тогда

$$K_1 = 4\pi r D_d.$$

До сих пор мы не говорили, какой именно из дефектов ускоряет диффузию — вакансии или междоузлие. Этот вопрос окончательно пока не решен, однако для оценки  $D_d$  можно руководствоваться следующим. Вблизи точки плавления кремния величина  $D_d$  близка к  $4 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с как для вакансий, так и для междоузлий [12]. С понижением температуры  $D_d$  уменьшается по закону Аррениуса, причем для междоузлий в интересующей нас температурной области энергия активации  $\Delta E \approx 1.7 \div 1.9$  [13, 14], а для вакансий  $\Delta E \approx 1.2 \div 1.5$  эВ [15–17]. Таким образом, для оценки  $D_d$  можно использовать  $\Delta E \sim 1.5$  эВ.

При заданной температуре распад пары определяется энергией ее связи  $E_b$ . Она представляет собой разность между энергиями активации самодиффузии в кремнии ( $\sim 5$  эВ) и диффузии примесей III и V групп ( $3 \div 4$  эВ), т. е. составляет  $1 \div 2$  эВ [17]. Число попыток разрыва связи в единицу времени (частотный фактор  $F$ ) обычно указывается  $\sim (10^{-2} \div 10^{-4}) \cdot f_0$ , где  $f_0 \approx 10^{13}$  с<sup>-1</sup> — частота атомных колебаний. Отсюда можно оценить обратную  $K_2$  величину времени жизни пары  $\tau_p$ :

$$\tau_p = [F \exp(-E_b/kT)]^{-1}.$$

Время  $\tau_p$  задает диффузионную длину пары  $L_p = (\tau_p D_p)^{1/2}$ . Коэффициент диффузии пары  $D_p$  не есть коэффициент диффузии примеси, поскольку примесные атомы при диффузионной разгонке часть времени неподвижны и осуществляют кратковременные перемещения в течение  $\tau_p$  каждый раз, когда к ним подходит дефект. Мы полагаем, что коэффициент диффузии пары  $D_p$  должен быть по порядку близким к  $D_d$  ввиду схожести механизмов миграции пар и дефектов. Вместе с тем, если для пары диффузионная длина  $L_p$  есть «фундаментальная» величина, диффузионная длина дефектов  $L_d$  существенно зависит от качества кремния и условий эксперимента. В экспериментах по ускорению диффузии  $L_d$  оказывается обычно  $\sim 10^{-6} \div 10^{-4}$  см [18].

Функция генерации подвижных дефектов  $G(x)$  соответствовала облучению протонами с энергией 50 кэВ при плотности тока  $\sim 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> и температуре мишени 700 °С в течение 1 ч.

### Результаты моделирования и обсуждение

На рис. 2 и 3 показаны расчетные перераспределения бора после протонного облучения для различных значений  $L_d$  и  $L_p$ , меняющихся в диапазоне  $\sim 10^{-7} \div$

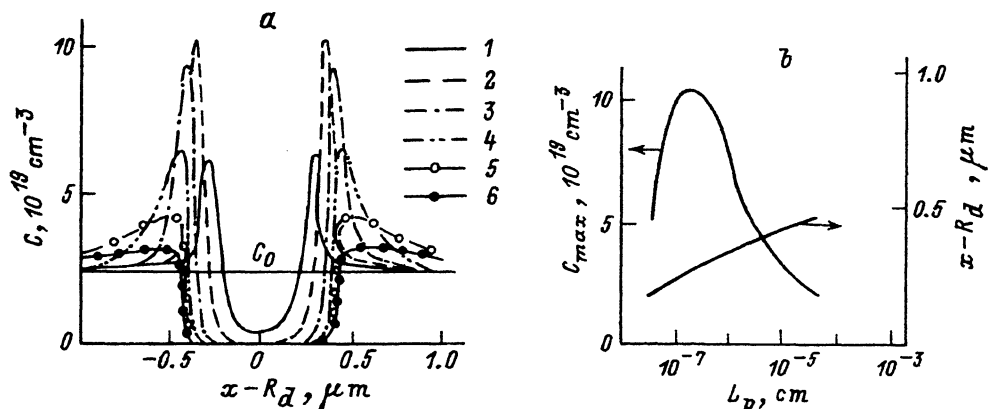


Рис. 2. а — расчетные профили перераспределения примеси при фиксированной  $L_d = 10^{-6}$  см и значениях  $L_p$ ,  $10^{-6}$  см: 1 — 0.058, 2 — 0.18, 3 — 0.58, 4 — 1.8, 5 — 5.8, 6 — 18. б — зависимость высоты  $C_{\max}$  и положения  $|x - R_d|$  концентрационных пиков от  $L_p$  при фиксированной  $L_d = 10^{-6}$  см.

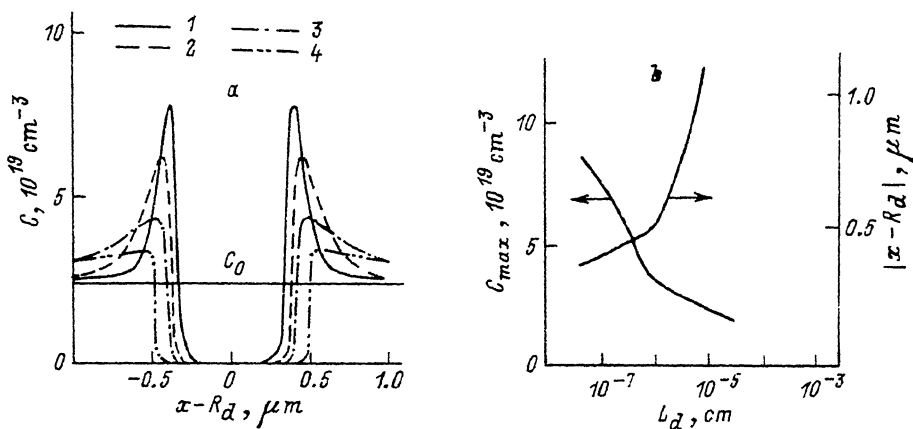


Рис. 3. *a* — расчетные профили перераспределения примеси при фиксированной  $L_p = 5.8 \cdot 10^{-6}$  см и значениях  $L_d$ ,  $10^{-6}$  см: 1 — 0.1, 2 — 0.32, 3 — 1.0, 4 — 3.2. *b* — зависимость высоты  $C_{\max}$  и положения  $|x - R_d|$  концентрационных пиков от  $L_d$  при фиксированной  $L_p = 5.8 \cdot 10^{-6}$  см.

$\div 10^{-4}$  см. Главное состоит в том, что выбранная модель действительно приводит к восходящей диффузии примеси при высокотемпературном ионном облучении и формированию концентрационных пиков. Положение и высота пиков близки к тому, что наблюдается в экспериментах (рис. 1), причем ключевые параметры  $L_d$  и  $L_p$  физически определены, их значения лежат внутри ожидаемых интервалов и в принципе могут быть проверены независимыми экспериментами. Все это говорит о достоверности рассмотренного механизма перемещения примеси.

Как видно из рис. 2, при фиксированной  $L_p$  увеличение  $L_d$  приводит к монотонному изменению высоты пиков и к удалению их от  $R_d$ . Начальное увеличение высоты (рис. 2, *b*) отражает рост времени жизни пар  $\tau_p$  и соответственно количество примесных атомов, выносимых из области  $R_d$ . Дальнейший спад высоты с ростом  $L_p$  есть следствие увеличения диффузионного размытия концентрационных пиков. Размытие пиков сопровождается и смещением их максимумов, причем отстояние максимумов от  $R_d$  существенно превосходит и  $L_d$  и  $L_p$ .

Если зафиксирована  $L_p$ , то рост  $L_d$  также меняет высоту и положение пиков (рис. 3). Увеличение  $L_d$  сглаживает пики восходящей диффузии, поскольку для примесных атомов, покинувших область  $R_d$ , после распада пар повышается вероятность повторных связываний с дефектами и дальнейшей диффузии от  $R_d$ . Максимумы при этом также удаляются от  $R_d$  из-за расширения обедненного примесного слоя.

В случае высокотемпературного ионного облучения асимметрия профиля упругих потерь и близость поверхности приводят к разным значениям диффузионных длин слева и справа от  $R_d$ . Моделирование для подобных условий показывает, что в области малых  $L_d$  формируется более высокий и узкий пик (рис. 4), что согласуется с экспериментальными результатами (рис. 1, *d*).

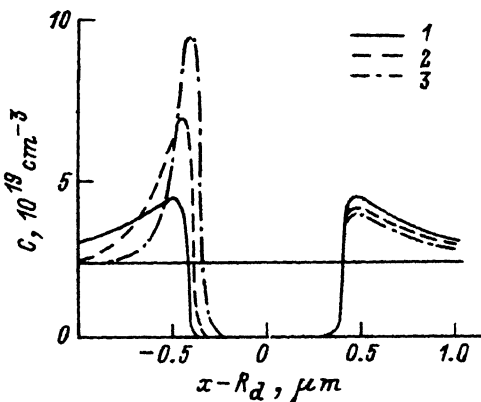


Рис. 4. Расчетные профили перераспределения примеси при  $L_p = 5.8 \cdot 10^{-6}$  см и разных значениях  $L_d$  слева и справа от  $R_d$ .  $L_d = 10^{-6}$  см при  $(x - R_d) > 0$ . При  $(x - R_d) < 0$  значения  $L_d$ ,  $10^{-6}$  см: 1 — 0.1, 2 — 0.32, 3 — 1.0.

Таким образом, рассмотренная модель верно физически оправданных параметрах правильно отражает основные особенности перераспределения примесей при генерации избыточных точечных дефектов в нагретом кремнии. Этого, по нашему мнению, нельзя сказать о других вариантах объяснения восходящей диффузии. Несмотря на неоднократные попытки, до сих пор не получены убедительные количественные доказательства влияния ионизации, электрических и механических полей на диффузию примесей III и V групп в нагретом кремнии. Что касается представлений о нарушении принципа случайных блужданий [10, 11], то в соответствии с ними примесные атомы должны стягиваться к области  $R_{cb}$ , где максимальна концентрация вакансий. На самом же деле эффект получается прямо противоположный, и механизм диффузии посредством пар примесь—дефект позволяет понять причины возникающих противоречий. Следует заметить, что накопление примесных атомов вблизи  $R_d$  может иметь место (рис. 1, в). Однако связано оно, скорее всего, с выпадением примесных атомов в осадок на стабильных нарушениях структуры (в нерегулярных позициях). Этот процесс может быть учтен в рамках рассмотренной модели введением соответствующих стоков для примеси.

*Заключение.* Численное моделирование перераспределения примеси при высокотемпературном ионном облучении кремния, базирующееся на представлении о миграции примеси в виде пар «примесный атом—дефект», приводит к эффекту стягивания примесных атомов в концентрационные пики, величина и положение которых количественно и качественно соответствуют эксперименту. Форма профиля является прежде всего функцией диффузионных длин пар и точечных дефектов, и соответствие с экспериментом достигается при задании их значений в физически обоснованном диапазоне.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] R. Minear, D. Nelson, J. Gibbons. *J. Appl. Phys.*, **43**, 3468 (1972).
- [2] P. Baruch. *Inst. Phys. Conf. Ser. N 31*, 126 (1977).
- [3] S. Loualiche, C. Lucas, P. Baruch, J. P. Gailliard, J. C. Pfister. *Phys. St. Sol. (a)*, **69**, 663 (1982).
- [4] W. Akutagawa, H. L. Dunlap, R. Hart, O. J. Marsh. *J. Appl. Phys.*, **50**, 777 (1979).
- [5] K. Hollmack, H. Kerkow, M. Gericke. *Phys. St. Sol. (a)*, **102**, 633 (1987).
- [6] G. A. Kachurin, I. E. Tyschenko, E. Wieser, Ch. Weise. *Phys. St. Sol. (a)*, **109**, 141 (1988).
- [7] В. В. Козловский, В. Н. Ломасов. *ФТП*, **21**, 360 (1987).
- [8] P. A. Aleksandrov, E. K. Baranova, V. V. Beloshijskij, K. D. Demakov, V. A. Starostin. *Rad. Eff.*, **88**, 249 (1986).
- [9] T. D. Dzhafarov. *Phys. St. Sol. (b)*, **55**, 11 (1989).
- [10] M. Kurata, J. Morikawa, K. Nagami, H. Kuroda. *Japan. J. Appl. Phys.*, **12**, 472 (1973).
- [11] Е. Д. Горнушкина, И. В. Кириллова, Р. Ш. Малкович. *ФТТ*, **24**, 1088 (1982).
- [12] V. V. Voronkov. *J. Cryst. Growth.*, **59**, 625 (1982).
- [13] W. Wijaranakula. *J. Appl. Phys.*, **67**, 7624 (1990).
- [14] H. U. Jager, T. Feudel, S. Ulbricht. *Phys. St. Sol. (a)*, **116**, 571 (1989).
- [15] D. Mathiot, J. C. Pfister. *J. Appl. Phys.*, **55**, 3518 (1984).
- [16] B. J. Masters, E. F. Gorey. *J. Appl. Phys.*, **49**, 2717 (1978).
- [17] R. B. Fair. *Proc. Mater. Res. Soc. Symp., Energy Beam-Solid Interactions and Transient Thermal Processing*, **35**, Boston (1984) (ed. by D. K. Biegelsen, G. A. Rozgonyi, C. V. Shank), N. Y. (1985).
- [18] B. J. Masters *Defects and Radiation Effects in Semiconductors* (ed. by J. H. Albany), London (1979).