

ВЛИЯНИЕ КОНКУРИРУЮЩИХ СТОКОВ НА ЭВОЛЮЦИЮ ПРОФИЛЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИМПЛАНТИРУЕМОГО В КРЕМНИЙ АЗОТА: ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© Г.В.Гадияк,* Г.А.Качурин, И.Е.Тыщенко

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

* Институт вычислительных технологий Сибирского отделения
Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия
(Получена 7 августа 1995 г. Принята к печати 26 декабря 1995 г.)

Численным моделированием показано, что наблюдающиеся в экспериментах сложные профили распределения имплантируемой примеси обусловлены возникновением нескольких конкурирующих областей захвата подвижных атомов. Такие области расположены вблизи максимумов распределений пробегов и упругих потерь ионов, а также имевшихся изначально стоков. В процессе имплантации относительные роли стоков изменяются, что и приводит к эволюции профилей распределения примеси. Экспериментальные результаты по высокотемпературной имплантации ионов N^+ в кремний оказались в хорошем согласии с результатами численного моделирования эволюции профилей при использовании известных данных по поведению азота и дефектов в кремнии.

Введение

Осаждение избыточных подвижных атомов в полупроводниках всегда привлекало внимание исследователей, поскольку оно лежит в основе таких важнейших процессов, как геттерирование, формирование и рост стабильных структурных нарушений в результате радиационно-термических воздействий, образование доноров в кремнии при выращивании по Чохральскому и т.д. Особую важность преципитация приобретает для имплантированных слоев, где всегда реализуются очень высокие пересыщения по подвижным точечным дефектам и примесным атомам. Она играет ключевую роль при формировании методом имплантации сверхмелких $p-n$ -переходов [1], захороненных слоев SiO_2 и Si_3N_4 для структур «кремний-на-изоляторе» [2-4], силицидов [5]. Недавно появились сообщения о формировании в имплантированных слоях нанопреципитатов, в которых проявляются квантово-размерные эффекты [6-8].

Проведенные в последние годы исследования выявили, что в имплантированных слоях осаждение примесей носит сложный и порой трудно объяснимый характер с образованием чередующихся слоев повышенной и пониженной концентрации $[9-11]$. В качестве причин, стимулирующих накопление примеси на определенной глубине, указывались наличие примесных или дефектных стоков $[12-14]$, восходящая диффузия $[15]$, действие пиков смещений $[16]$, самоорганизация благодаря оствальдовскому процессу $[9]$. В работе $[11]$ было обнаружено, что в имплантированных слоях могут не просто формироваться концентрационные профили с несколькими максимумами, но количество и положение максимумов меняются в зависимости от характера воздействия на образцы. Эффект объяснялся наличием конкурирующих стоков, относительная роль которых менялась в зависимости от условий имплантации. В имплантированных слоях, помимо поверхности, местами предпочтительного осаждения являются область максимального пересыщения примесью (на глубине, равной среднему пробегу ионов R_p), область максимальных нарушений (на глубине, где расположен максимум упругих потерь, R_d), где высока вероятность зарождениеобразования, граница между кристаллическим и аморфизованным слоями и, наконец, глубина залегания дополнительных центров precipitation, если таковые существовали или вводились заранее. В процессе ионной и термической обработки относительная роль каждого из перечисленных конкурирующих стоков существенно меняется, что и предопределяет трансформацию профилей. Цель данной работы — проверить с помощью численного моделирования при использовании известных данных по поведению дефектов и примеси, способна ли конкуренция между стоками привести к наблюдавшимся в экспериментах изменениям в распределении имплантированных атомов.

Расчетная модель

В основу модели положены экспериментальные данные работ $[11,13]$. При достаточно высоких температурах имплантации T_i легкие ионы N^+ сами по себе не вводят центры зарождения фазы нитрида и имплантируемая примесь стекает к поверхности. Стоки для атомов азота на нужной глубине (для формирования, например, захороненного слоя нитрида кремния) могут быть созданы искусственно предварительным облучением более тяжелыми ионами Ag^+ . Стоками являются вводимые облучением мелкие дислокационные петли. Нами моделировался следующий эксперимент. В кремний вначале имплантировались ионы Ag^+ с энергией 135 кэВ дозами $10^{13} \div 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при плотности тока $j = 1 \text{ мкА/см}^2$ и $T_i = 800^\circ\text{C}$. Далее внедрялись ионы N^+ с той же энергией дозами до $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при $T_i = 1000^\circ\text{C}$ и $j = 1 \text{ мкА/см}^2$. В расчетах отслеживались:

- генерация ионами точечных дефектов и возникновение петель;
- поступление в кристалл Si азота из пучка;
- диффузия в Si точечных дефектов и атомов азота;
- рост размеров петель из-за захвата избыточных подвижных точечных дефектов $[17,18]$;
- сокращение размеров петель из-за испарения атомов с их краев $[19]$;
- конденсация азота на петлях, чьи размеры и концентрация под влиянием облучения меняются во времени и по глубине.

В указанных условиях процессы в имплантируемом ионами азота кремнии могут быть описаны системой уравнений вида

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_N \frac{\partial C_N}{\partial x} \right) + G_N(x) - K_N C_s, \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_d}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_d \frac{\partial C_d}{\partial x} \right) + G_d(x) - \frac{C_d - C_d^0}{\tau_d} - K_d C_d C_s, \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_{N_s}}{\partial t} = K_N C_N C_s, \quad (3)$$

$$\frac{\partial R_s}{\partial t} = 2\alpha D_d R_a^2 (C_d - C_d^0) - \beta \pi R_a^2 C_{Si} D_{Si} \left[1 - \exp(\mu/kT) \right]. \quad (4)$$

Здесь C_N , C_s и C_{N_s} — концентрации подвижных атомов азота, стоков и атомов азота на стоках соответственно; C_d и C_d^0 — избыточная и равновесная концентрации подвижных дефектов, C_{Si} — атомная плотность кремния; D_N , D_d и D_{Si} — коэффициенты диффузии азота, точечных дефектов и самодиффузии кремния; R_a и R_s — радиусы атомов Si и стоков (дислокационных петель); K_N , K_d — константы взаимодействия со стоками атомов азота и подвижных дефектов; τ_d — время жизни избыточных точечных дефектов; α и β — коэффициенты пропорциональности; $G_N(x)$ и $G_d(x)$ — генерационные члены для атомов азота и точечных дефектов, эти функции координаты задавались гауссианами распределений пробега ионов, расстояний, соответствующих максимуму упругих потерь, и плотностями ионных токов; μ — химический потенциал атома кремния у края дислокационной петли, зависящий от ее радиуса и упругих свойств кремния [19]. Константы взаимодействия K_N и K_d определялись из соотношений вида

$$K_{N,d} = 2\pi D_{N,d} \frac{R_s}{R_a} \xi_{N,d}, \quad (5)$$

где $\xi_{N,d}$ — коэффициенты прилипания атомов азота и точечных дефектов соответственно.

Ключевым моментом, влияющим на поведение системы, являются распределения по глубине петель $C_s(x)$ и их радиусов $R_s(x)$ после предварительного облучения ионами Ag^+ . Генерация петель $G_s(x)$ задавалась энергией упругих потерь ионов Ag^+ с коэффициентом пропорциональности G_s^* ,

$$G_s(x) = G_s^* j / \sigma_s \exp \left[- \left(\frac{x - R_d}{\sigma_s} \right)^2 \right], \quad (6)$$

причем дисперсия гауссианы генерации σ_s учитывала диффузионное разбегание точечных дефектов. Изменения $C_s(x)$ и $R_s(x)$ с ростом дозы Ag^+ получались в результате решения соответствующих уравнений типа (2)–(4). Концентрация петель увеличивалась до предельного значения $C_s^* = 10^{11} \text{ см}^{-2}$, взятого на основе экспериментальных данных в соответствии с

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \beta (C_s^* - C_s). \quad (7)$$

В расчетах использовались следующие начальные условия: перед имплантацией аргона $R_s(x, t = 0) = R_0$, $C_s(x, t = 0) = C_{s0}$; перед имплантацией азота $R_s(x, t = 0) = R_s(x)$, $C_s(x, t = 0) = C_{s0}(x)$; всегда $C_d(x = 0, t) = C_d^0$; $C_d(x = L, t) = C_d^0$, $C_N(x = 0, t) = 0$, $C_N(x = L, t) = 0$. Здесь R_0 , C_{s0} — радиус и концентрация петель, изначально имевшихся в кристалле.

Необходимые для расчетов численные значения параметров таких, как пробеги ионов, положения максимумов упругих потерь, коэффициентов диффузии и др. выбирались на основе литературных данных и общих физических соображений. Были использованы следующие величины: атомная плотность кремния $5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$; энергия образования пары Френкеля 3.66 эВ; объемный модуль сдвига 10^{24} эВ/см^2 , вектор Бюргера $5.4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$; коэффициент Пуассона 0.2; время жизни точечных дефектов 10^{-6} с ; коэффициент диффузии азота $D_N[\text{см}^2/\text{с}] = 0.87 \exp(-3.29/kT[\text{эВ}])$; коэффициент диффузии точечных дефектов $D_d[\text{см}^2/\text{с}] = 122 \exp(-1.5/kT[\text{эВ}])$; начальный радиус петель $R_0 = 2 \text{ нм}$; радиус захвата точечных дефектов петлями 1 нм; толщина образца в расчетах 3 мкм; коэффициент самодиффузии кремния $D_{Si}[\text{см}^2/\text{с}] = 0.015 \exp(-3.9/kT[\text{эВ}])$; коэффициенты прилипания точечных дефектов ξ_d и атомов азота ξ_N к стокам близки к единице.

Для решения уравнения использовалась неявная схема 1-го порядка точности. Шаг по времени выбирался растущим с инкрементом 1.1. Для аппроксимации пространственных производных использовалась консервативная схема на неравномерной сетке 2-го порядка точности. Нелинейная система уравнений решалась методом прогонки с использованием решений предыдущих итераций. Точность расчетов была не хуже 0.1%.

Результаты моделирования

На рис. 1 показаны распределения по глубине x сконденсировавшегося на стоках азота для разных доз предварительного облучения ионами Ag^+ . Без предварительной имплантации Ag^+ , согласно экспериментам [13] и по условиям модели, азот при $T_i = 1000^\circ\text{C}$ полностью стекает к поверхности. Уже после дозы $\text{Ag}^+ 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ формируется двугорбое распределение, содержащее менее 10% внедренной дозы азота. Осаждения на глубине в области среднего пробега ионов N^+ (R_p^N) почти не происходит. Один из пиков распределения совпадает с положением максимума упругих потерь для ионов Ag^+ (R_d^{Ag}), второй близок к таковому для ионов N^+ (R_d^N). По мере роста дозы Ag^+ повышается доля азота, сконденсировавшегося на петлях, и профили трансформируются. Первый пик из области R_d^{Ag} смещается вглубь, второй не смещается, но растет медленнее первого. После дозы $\text{Ag}^+ 10^{16} \text{ см}^{-2}$ формируется распределение только с одним максимумом, расположенным между R_d^N и R_p^N . Имплантируемый азот практически полностью преципитирует на стоках, не достигая поверхности.

Если проследить изменение профилей осаждения азота с ростом его дозы после внедрения фиксированной дозы Ag^+ , то видно, что вначале

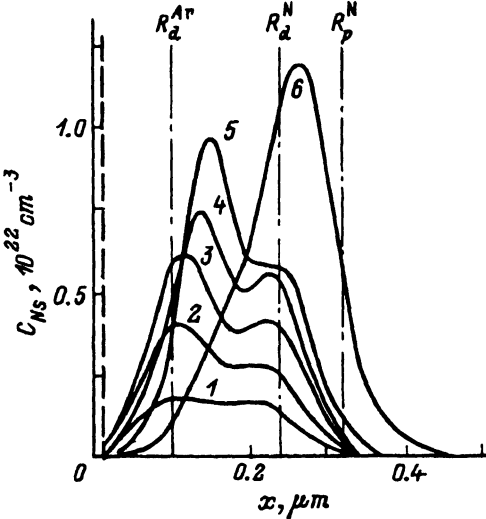


Рис. 1. Расчетные профили преципитации имплантированного азота в Si в зависимости от дозы предварительного облучения ионами Ag^+ .

Дозы Ag^+ , см^{-2} : 1 — 10^{13} , 2 — $3 \cdot 10^{13}$, 3 — 10^{14} , 4 — $3 \cdot 10^{14}$, 5 — 10^{15} , 6 — 10^{16} . Доза ионов N^+ $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Вертикальная штриховая линия отражает сток азота к поверхности в отсутствие предварительного облучения ионами Ag^+ .

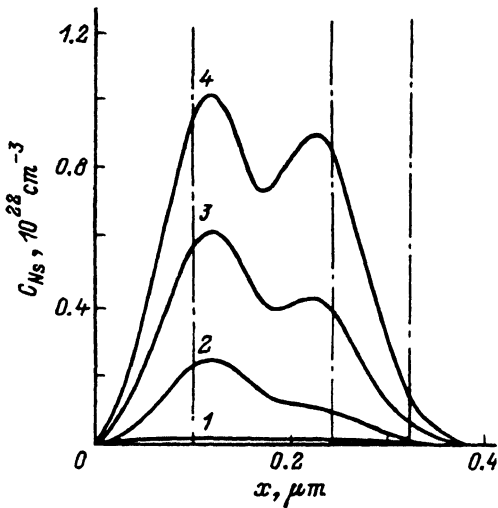


Рис. 2. Изменение профилей преципитации имплантированного азота с дозой. Доза предварительного облучения ионами Ag^+ 10^{14} см^{-2} . Дозы ионов N^+ , см^{-2} : 1 — 10^{16} , 2 — 10^{17} , 3 — $2 \cdot 10^{17}$, 4 — $3 \cdot 10^{17}$. Штрихпунктирными линиями отмечены R_d^{Ar} , R_d^{N} и R_p^{N} .

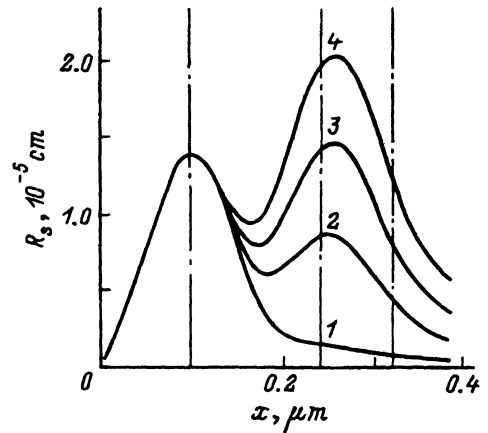


Рис. 3. Изменение радиусов стоков (дислокационных петель) с ростом дозы N^+ . Режимы облучения и обозначения те же, что и на рис. 2. Штрихпунктирными линиями отмечены R_d^{Ar} , R_d^{N} и R_p^{N} .

преципитация преобладает вблизи R_d^{Ar} , но затем увеличивается относительный вклад стоков в области R_d^{N} (рис. 2). Растет и доля азота, захваченного на стоки, причем ее увеличение с ростом дозы N^+ становится все значительней.

В рамках рассматриваемой модели увеличение преципитации азота на определенной глубине обеспечивается ростом либо размеров стоков, либо их количества. На рис. 3 показано, как изменяются размеры стоков (радиусы петель) с ростом дозы облучения ионами N^+ , которо-

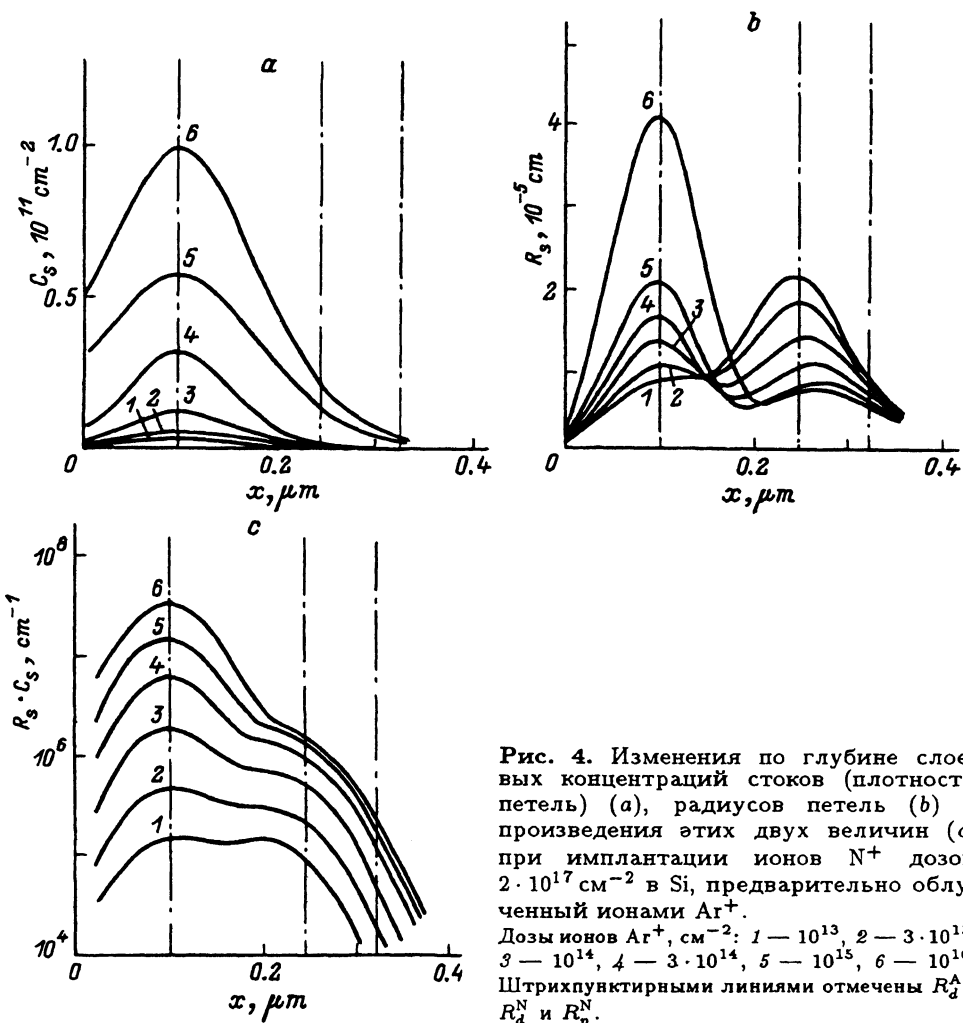


Рис. 4. Изменения по глубине слоевых концентраций стоков (плотности петель) (а), радиусов петель (б) и произведения этих двух величин (с) при имплантации ионов N^+ дозой $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в Si, предварительно облученный ионами Ag^+ . Дозы ионов Ag^+ , см^{-2} : 1 — 10^{13} , 2 — $3 \cdot 10^{13}$, 3 — 10^{14} , 4 — $3 \cdot 10^{14}$, 5 — 10^{15} , 6 — 10^{16} . Штрихпунктирными линиями отмечены R_d^{Ag} , R_d^N и R_p^N .

му предшествовало внедрение ионов Ag^+ дозой 10^{14} см^{-2} . Видно, что в условиях эксперимента размеры стоков на глубине R_d^{Ag} не увеличиваются, зато происходит быстрое увеличение радиусов петель вблизи R_d^N . Ситуация меняется, если варьировать дозу предварительного облучения ионами Ag^+ , а дозу N^+ зафиксировать. Как и следовало ожидать, количество стоков (плотность петель) возрастает с дозой ионов Ag^+ в соответствии с затратами энергии на упругие столкновения (рис. 4,а). Радиусы петель в этом случае увеличиваются и в области R_d^{Ag} , и вблизи R_d^N . Однако по мере увеличения дозы Ag^+ увеличение размеров стоков вблизи R_d^N становится менее существенным (рис. 4,б).

Произведение размеров стоков на их количество характеризует число возможных мест для конденсации атомов азота. Как изменяется это произведение с дозой Ag^+ при фиксированной дозе ионов N^+ , представлено на рис. 4,с. Указанная величина возрастает по всей рассма-

рассматриваемой глубине. Однако если после малых доз Ag^+ числа «посадочных мест» для атомов азота вблизи R_d^{Ag} и R_d^{N} сопоставимы, то для более высоких доз область R_d^{Ag} явно доминирует. Сравнивая рис. 1 и рис. 4,с, отметим, что для наблюдаемого максимума осаждения азота между R_p^{N} и R_d^{N} (рис. 1, кривая б) в расчетном распределении посадочных мест (рис. 4,с) соответствующего экстремума нет, однако абсолютное их количество становится здесь достаточно большим.

Обсуждение результатов

Результаты проведенного моделирования показывают, каковы причины возникновения и трансформации сложных профилей примеси типа наблюдавшихся в [11,13]. Практически в любом варианте имплантации и термообработки мы имеем несколько областей предпочтительного осаждения примесных атомов, причем эффективность захвата примеси изменяется во времени. В рассматриваемом случае помимо поверхности конкурирующими областями оказались:

- область R_p^{N} , где всегда поддерживалось максимальное пересыщение примесью, но не могли вводиться новые центры преципитации;
- область R_d^{N} , где была максимальна скорость роста петель (центров осаждения), но пересыщение атомами азота было ниже, чем вблизи R_p^{N} ;
- область R_d^{Ag} , где всегда была максимальна концентрация петель, но скорость их роста ниже, чем вблизи R_d^{N} , а пересыщение по азоту было заметно меньше, чем на глубине R_p^{N} .

Тогда при внедрении ионов N^+ происходит следующее. Если доза предварительного облучения ионами Ag^+ мала, концентрация стоков для точечных дефектов оказывается сравнительно небольшой. Время жизни дефектов и величина пересыщения сохраняются соответственно на более высоком уровне, что ускорит рост петель. Хотя их концентрация всегда максимальна на глубине R_d^{Ag} (рис. 4,а), ускорение роста из-за размытости профиля распределения стоков наиболее заметно в области максимального пересыщения по подвижным дефектам R_d^{N} (рис. 4,б). В результате образуются две конкурирующие примерно равнозначные области для преципитации азота (рис. 4,с) и, как следствие, двугорбые профили распределения примеси (рис. 1).

После предварительной имплантации средних доз ионов Ag^+ появившиеся многочисленные стоки на глубине R_d^{Ag} (рис. 4,а) понижают время жизни и уровень пересыщения для точечных дефектов, генерируемых последующим внедрением N^+ . Как видно из рис. 4,а, у гауссиан распределений стоков по глубине максимум на глубине R_d^{Ag} становится резче выраженным, профили распределения стоков относительно более узкие. В результате роль области R_d^{Ag} как места предпочтительной конденсации подвижных атомов возрастает. Это хорошо видно из рис. 4,б по изменению радиусов петель с ростом дозы Ag^+ и по распределению выпавшего в осадок азота (рис. 1). Вместе с тем с ростом дозы N^+ из-за роста размеров петель в области R_d^{N} вероятность преципитации здесь азота в целом постепенно увеличивается (рис. 2,3).

Внедрение большой предварительной дозы Ag^+ приведет к тому, что увеличится количество стоков по всей глубине имплантируемого слоя, в том числе и в области R_p^N . Поскольку при имплантации ионов N^+ величины R_d^N и R_p^N превышают R_d^{Ag} , конденсация подвижных атомов должна иметь место преимущественно глубже R_d^{Ag} . Эта тенденция видна на рис. 1 как постепенное смещение вправо профиля распределения примеси. Наконец, когда концентрация стоков в области R_p^N становится очень высокой, имплантированные ионы азота находят ближайший сток практически возле места своей остановки и профили преципитации будут стремиться к распределению ионов азота по пробегам, что видно из экспериментов [11,13] и из результатов компьютерного моделирования (рис. 1).

Заключение

Методом компьютерного моделирования проанализирована конкуренция между стоками как возможная причина формирования и трансформации сложных концентрационных профилей примеси в имплантируемых слоях. Показано, что наличие трех мест вероятной преципитации внедряемых в Si ионов азота (R_p^N — область максимального пересыщения азотом, R_d^N — положение максимума генерации смещений при внедрении ионов N^+ и R_d^{Ag} — положение максимума концентрации дислокационных петель, ввошедших в качестве центров захвата для азота предварительным облучением ионами Ag^+) приводит к появлению сложных профилей осаждения примеси с несколькими экстремумами. Положение и высота пиков распределения осажденного азота изменяются в зависимости от условий имплантации из-за изменения относительной роли конкурирующих стоков, расположенных на разной глубине. Результаты моделирования с использованием известных данных по поведению дефектов и атомов азота в Si согласуются с результатами экспериментов по высокотемпературной имплантации ионов N^+ в кремний.

Работа выполнена при частичной поддержке Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 93-02-14004.

Список литературы

- [1] S. Solmi, E. Landi, F. Barrufaldi. J. Appl. Phys., **68**, 3250 (1990).
- [2] H.H. Hosack. Electrochem. Soc. Interface., **2**, 51 (1993).
- [3] Г.А. Качурин, И.Е. Тыщенко. Микроэлектроника, **23**, 3 (1994).
- [4] A.-J. Auberton-Nervé, T. Nishimura, Sol. St. Technol., **37**, 89 (1994).
- [5] M.-O. Ruault, F. Fortuna, H. Bernas, O. Kaitsov. Nucl. Instrum. Meth. B, **84**, 135 (1994).
- [6] T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita, N. Itoh. J. Appl. Phys., **75**, 7779 (1994).
- [7] T. Shimizu-Iwayama. Appl. Phys. Lett., **65**, 1814 (1994).
- [8] H.A. Atwater, K.V. Shcheglov, S.S. Wong, K.J. Vahala, R.C. Flagan, M.I. Brongersma, A. Polman. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **316**, 409 (1994).
- [9] S. Reiss, K.-H. Heinig. Nucl. Instrum. Meth. B., **84**, 229 (1994).
- [10] А.М. Мясников, В.И. Ободников, В.Г. Серяпин, Е.Г. Тишковский, Б.И. Фомин, Е.И. Черепов. Письма ЖЭТФ, **60**, 96 (1994).

- [11] Г.А. Качурин, И.Е. Тыщенко, С.А. Тийс, А.Е. Плотников. ФТП. **29**, 495 (1995).
- [12] G. Galvagno, A. La Ferla, C. Spinella, F. Priolo, V. Raineri, L. Torrisi, E. Rimini, A. Carnera, A. Gasparotto. J. Appl. Phys., **76**, 2070 (1994).
- [13] G.A. Kachurin, I.E. Tyschenko, V.P. Popov, S.A. Tijs. Phys. St. Sol. (a), **113**, K165 (1989).
- [14] T. Halberg, J.L. Lindstrom. J. Appl. Phys., **72**, 5130 (1992).
- [15] Г.А. Качурин, Г.В. Гадияк, В.И. Шатров, И.Е. Тыщенко. ФТП, **26**, 1977 (1992).
- [16] G.F. Cerofolini, S.Bertoni, P. Fumagalli, L. Mada, C. Spaggiari. Phys. Rev. B, **47**, 10174 (1993).
- [17] B. Burton, M.V. Speicht. Phil. Mag. A, **53**, 385 (1986).
- [18] G.V. Gadiyak, D.K. Blaghinin. Compel., **12**, 407 (1993).
- [19] W.-K. Wu, J. Washburn. J. Appl. Phys., **48**, 3747 (1977).

Редактор Л.В. Шаронова

Profile evolutions of implanted in Si nitrogen atoms under the influence of competing sinks: a computer simulation

G.V.Gadiyak, G.A.Kachurin, I.E.Tyschenko*

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

* Institute of Computation Technologies, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch,
630090 Novosibirsk, Russia

Computer simulations show that known from experiments multi-peak profiles of the implanted dopants may occur due to the appearance of several competing regions for capture of the mobile species. Such regions are located near the depths of mean ion ranges and their elastic losses maxima, and can be determined by initially existing sinks. During ion implantation, the relative roles of the sinks vary thus leading to evolution of the distribution profiles. Experimental data on hot implantation of N^+ ions in silicon proved to be in good agreement with the computer modeling when the known data of the behavior of nitrogen atoms and lattice defects in silicon were used in the calculations.