

УДК 621.315.522.2

КИНЕТИКА РАСПАДА ТВЕРДОГО РАСТВОРА ФОСФОРА В ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЯХ КРЕМНИЯ

О. В. Александров, Р. Н. Кютт, В. И. Прохоров, Л. М. Сорокин

С помощью рентгеновских и электрофизических методов, а также просвечивающей электронной микроскопии исследован распад твердого раствора фосфора в сильно легированных методом диффузии слоях кремния при температурах 500—700 °С. Кинетические зависимости изменения относительной деформации, электропроводимости и дефектности диффузионных слоев объясняются образованием выделений типа SiP главным образом из кластеров узельного электронеактивного фосфора. Процесс распада лимитируется ускоренной диффузией фосфора и сопровождается коалесценцией выделений и генерацией дислокационных петель, снимающих напряжения.

Сочетание рентгенодифракционного метода определения деформации с электрофизическими методами определения концентраций примеси и носителей тока позволяет получить более полную информацию о состоянии примеси в твердом растворе. Такой путь, использованный в предыдущей работе [1], позволил установить, что электронеактивный фосфор, присутствующий в сильно легированных слоях кремния, как и электроактивный, занимает узлы кристаллической решетки кремния, образуя, по-видимому, кластеры типа Si_nP_m [2]. Аналогичный подход был применен в работе [3] для изучения распада фосфора в твердом растворе, полученном с помощью лазерного отжига слоев Si, имплантированных высокой дозой ионов P^+ . Наблюдаемое уменьшение деформации связывалось авторами [3] с образованием малых когерентных преципитатов состава SiP из атомов электроактивного фосфора. Однако этот вывод делался на основе сопоставления некой усредненной по слою деформации с поверхностной концентрацией только электроактивного P без учета возможности существования электронеактивной примеси в другой форме. Кроме того, поведение фосфора в таких сверхпересыщенных растворах может иметь свои особенности.

Целью настоящей работы является исследование кинетики распада твердого раствора фосфора в слоях кремния, легированных в равновесных условиях методом диффузии с учетом поведения как активной, так и неактивной компонент примеси.

1. Методика эксперимента

Использовались пластины бездислокационного Si марки КДБ-1 толщиной 300 мкм, вырезанные из слитка перпендикулярно оси роста $\langle 111 \rangle$, подвергнутые химико-механической полировке. Диффузия фосфора проводилась в обе стороны пластины по методу открытой трубы из жидкого источника PCl_3 при температурах 1000 и 1100 °С в течение 5 и 2 мин соответственно. Путем изменения потока газа-носителя с парами диффузанта варьировалась поверхностная концентрация фосфора от $C_{\text{нов}} = 4.8 \cdot 10^{20}$ до $1.9 \cdot 10^{21}$ см⁻³; поверхностная концентрация носителей тока была при этом равна предельной $n_{\text{нов}} = 2.5 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Концентрации фосфора и носителей вблизи поверхности и их распределение по глубине определялись

методами нейтронно-активационного анализа и дифференциальной слоевой электропроводимости с удалением тонких слоев кремния путем химического травливания и анодного окисления соответственно. Глубины залегания $p-n$ переходов 0.5—0.8 мкм, слоевые сопротивления 7.7—19.5 Ом/кВ. Изотермические низкотемпературные отжиги (НТО) проводились при температурах 500, 600 и 700 °С в течение времени от 2 мин до 30 ч в среде аргона.

Дефекты в диффузионных слоях исследовались на электронных микроскопах Tesla BS-513 и JEM 200 CX при ускоряющих напряжениях 80 и 200 кВ соответственно.

Из рентгеновских кривых брэгговской дифракции по методике, описанной в [4], определялись распределения нормальной компоненты деформации по глубине кристалла $\epsilon_{zz}(z)$. Из полученных профилей определялась интегральная деформация

$$U = \int_0^{\infty} \epsilon_{zz}(z) dz,$$

а ее относительное изменение при НТО $K_u = \Delta U/U_0$, где $\Delta U = U - U_0$ — разность между интегральными деформациями после и до НТО соответственно. Величина K_u сопоставлялась в работе с относительным изменением слоевой электропроводимости $K_\sigma = \Delta \sigma/\sigma_0$. Величина σ определяется преимущественно сильно легированной частью диффузионного слоя, толщина которой при НТО не изменяется [5] и поэтому пропорциональна средней концентрации носителей тока в слое

$$\sigma \sim \bar{n}. \quad (1)$$

2. Результаты и их обсуждение

При НТО диффузионных слоев кремния наблюдается монотонное уменьшение слоевой электропроводимости, кинетика которого удовлетворительно описывается уравнением Аврами с заменой, согласно (1), концентраций на проводимости

$$A = (\sigma(t) - \sigma_e)/(\sigma_0 - \sigma_e) = \exp[-(t/\tau)^n], \quad (2)$$

где σ_0 — начальная проводимость, σ_e — проводимость слоя с равновесной концентрацией носителей n_e . В качестве последней использовалась аппроксимация температурной зависимости предельной растворимости фосфора в кремнии по данным [6, 7] ($n_e = 2.1 \cdot 10^{19}$ и $7 \cdot 10^{19}$ см⁻³ при 508 и 650 °С соответственно).

Как видно из рис. 1, распад электроактивного фосфора характеризуется двумя стадиями — быстрой и медленной с показателями n_1 и n_2 соответственно (n_1 : 1 — 0.30, 2 — 0.24, 3 — 0.22, 4 — 0.25, 5 — 0.23; n_2 : 1 — 0.21, 2 — 0.12, 3 — 0.10, 4 — 0.15, 5 — 0.17), которые значительно меньше предсказываемых теорией однофазного распада [8]. Время перехода от быстрой стадии к медленной уменьшается с увеличением температуры НТО от 3 ч при 500 °С до 20 мин при 700 °С.

В процессе НТО на кривых рентгеновского отражения происходит приближение побочных пиков, соответствующих деформированному слою, к основному, соответствующему недеформированной подложке. Это свидетельствует об уменьшении начальной деформации сжатия или компенсации деформации растяжения диффузионного слоя. Относительное изменение интегральной деформации K_u со временем НТО носит монотонный характер для поверхностных концентраций $C_{\text{нов}} \leq 1 \cdot 10^{21}$ см⁻³ (рис. 2, 2—4), тогда как для максимальной $C_{\text{нов}} = 1.9 \cdot 10^{21}$ см⁻³ за начальным участком быстрого роста следует спад K_u , который затем сменяется медленным ростом (рис. 2, 1, 5). На начальном участке рост $|K_u|$ происходит быстрее, чем рост $|K_\sigma|$, так что их отношение $\gamma = K_u/K_\sigma$ достигает значений 1.8—2.2 при $t = 5-30$ мин.

Рост относительной деформации сопровождается появлением на электронно-микроскопических изображениях дефектов, которые с увеличением времени НТО приобретают контраст, характерный для дислокационных петель или сферических выделений. Использование микроскопии

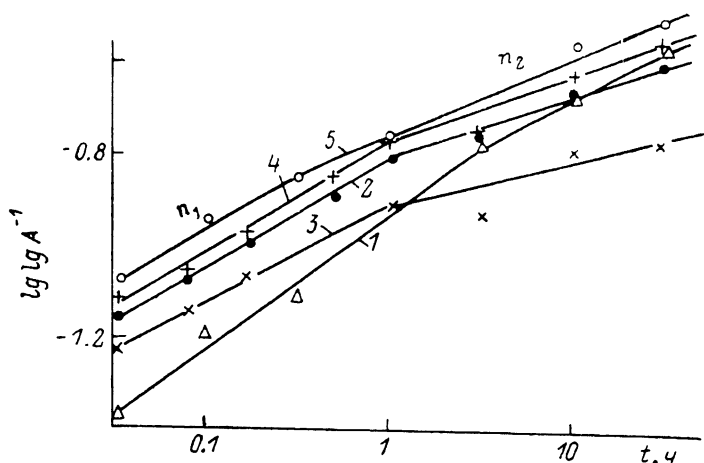


Рис. 1. Кинетика изменения слоевой электропроводности при НТО.

$T_{НТО}, ^\circ\text{C}$: 1 - 500, 2-4 - 600, 5 - 700. $C_{пов. P}, \text{см}^{-2}$: 1, 4, 5 - $1.9 \cdot 10^{21}$; 2 - $1.0 \cdot 10^{21}$; 3 - $6.3 \cdot 10^{20}$.

высокого разрешения показало (рис. 3, а), что это пластинчатые выделения размером 30—40 нм, находящиеся на глубине около 25 нм от поверхности. Наряду с ними имелись дефекты, дававшие контраст в виде полудуг диаметром порядка 3 нм, которые, как показано в [9], представляют

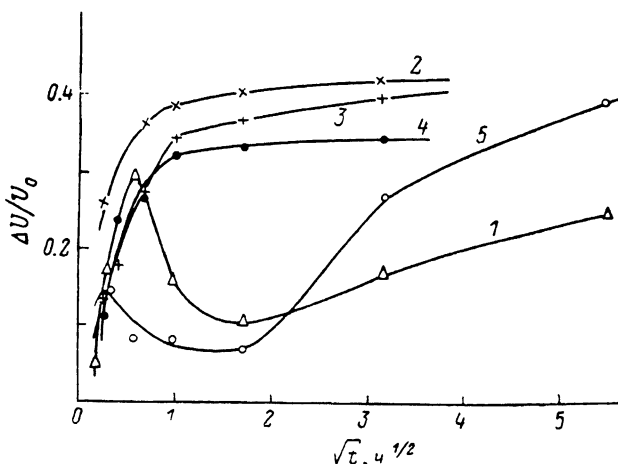


Рис. 2. Кинетика изменения относительной деформации диффузионных слоев при НТО.

$T_{НТО}, ^\circ\text{C}$: 1 - 500, 2-4 - 600, 5 - 700. $C_{пов. P}, \text{см}^{-2}$: 1, 5 - $1.9 \cdot 10^{21}$; 2 - $1.0 \cdot 10^{21}$; 3 - $6.3 \cdot 10^{20}$; 4 - $4.8 \cdot 10^{20}$, $T_{дифр}, ^\circ\text{C}$: 1-3, 5 - 1000; 4 - 1100.

собой малые когерентные преципитаты сферической формы. Плотность выделений растет с увеличением поверхностной концентрации фосфора или уменьшением температуры НТО и падает с увеличением времени НТО, изменяясь в диапазоне от $4 \cdot 10^9$ до $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и более. В образцах с максимальной концентрацией фосфора при больших временах НТО наблюдаются дислокационные петли внедренного типа (рис. 3, б). Размеры дислокационных петель растут с увеличением времени НТО, достигая 10 нм при 500 °C, 40 нм при 600 °C и 1100 нм при 700 °C за время 10 ч.

Вследствие малости размеров выделения не поддавались идентификации методами электронной микроскопии. Можно предположить, как это сделано в работе [3], что они имеют состав SiP. Выделения такого состава наблюдались в кремнии при проведении диффузии фосфора с предельно

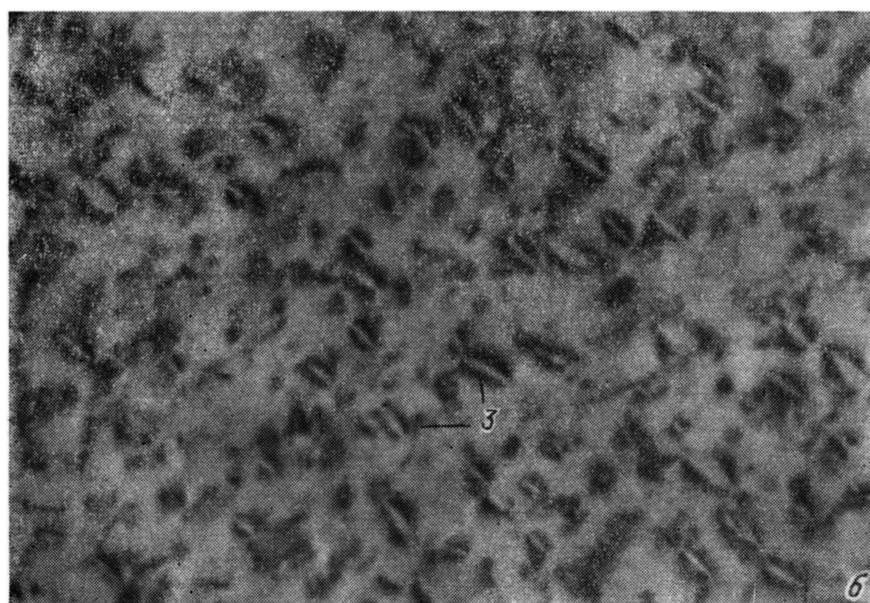
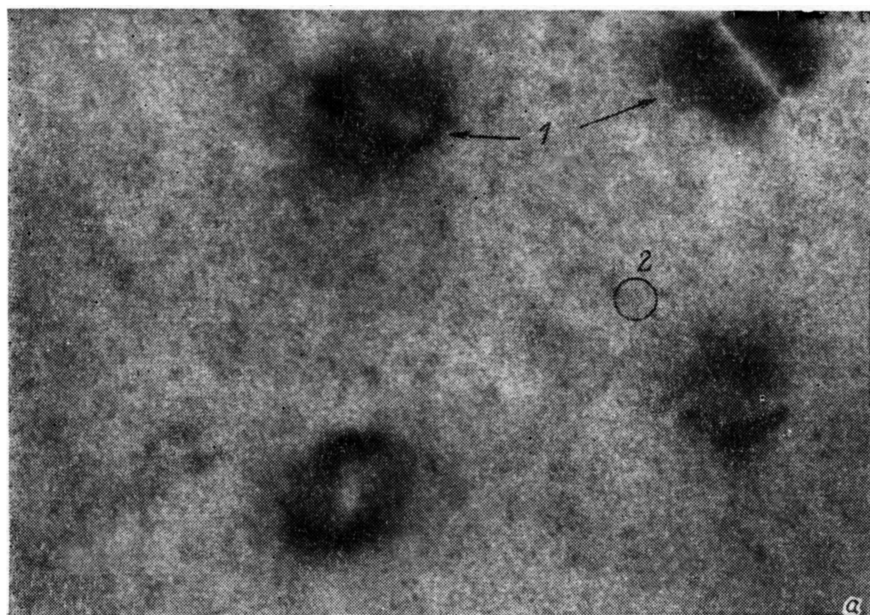


Рис. 3. Дефекты в диффузионных слоях кремния после НТО.

$T_{НТО}$ (°C), время (ч), $C_{пов P}$ (см⁻³): а — 600, 16, $1.0 \cdot 10^{21}$; б — 700, 3, $1.9 \cdot 10^{21}$; Увеличение $\times 640\,000$ (а), $\times 55\,000$ (б). 1 — пластинчатые выделения, 2 — малые когерентные выделения, 3 — дислокационные петли.

высокой концентрацией в окислительных условиях [10]. Величину коэффициента деформации решетки кремния выделениями SiP можно рассчитать в изотропном приближении по изменению объема, приходящегося на один атом фосфора, при замене n атомов матрицы одной формульной единицей (ФЕ) выделения

$$\beta_v = (\Omega_v - n\Omega_m)/3m, \quad (3)$$

где Ω_m — атомный объем матрицы ($\Omega_m = 0.02$ нм³ для кремния); Ω_n — объем ФЭ выделения; n , m — полное число атомов и атомов фосфора соответственно в ФЭ выделения. В случае выделений состава SiP орторомбической структуры ($n=2$, $m=1$, $\Omega_n = 0.041$ нм³ [10, 11]) из (3) получаем $\beta_n = +0.26 \cdot 10^{-24}$ см⁻³. Т. е. выделения такого состава создают в решетке кремния положительную деформацию и поэтому могут быть ответственными за наблюдаемое при НТО изменение деформации.

Полагаем, что образование и рост выделений SiP при распаде может происходить как из электроактивного P_a , так и электронеактивного фосфора P_n согласно реакций



В этом случае изменение деформации при НТО происходит вследствие ухода части электроактивного ΔQ_a и неактивного ΔQ_n фосфора из узлов кристаллической решетки кремния и образования из них выделений второй фазы с количеством фосфора в них

$$Q_n = -(\Delta Q_a + \Delta Q_n), \text{ так что}$$

$$K_u = (\beta_a \Delta Q_a + \beta_n \Delta Q_n + \beta_n Q_n) / (\beta_a Q_{a0} + \beta_n Q_{n0}), \quad (5)$$

где β_a , β_n — коэффициенты деформации решетки кремния соответственно

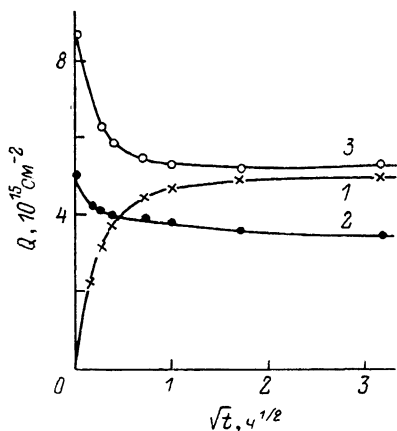


Рис. 4. Кинетика изменения количества фосфора в выделениях SiP (1) и узлах кристаллической решетки кремния в электроактивной (2) и неактивной (кластерной) (3) формах при НТО. $T_n = 600$ °C, $C_{n0n} = 1.0 \cdot 10^{21}$ см⁻³

электроактивным и неактивным фосфором. Имея в виду что $\beta_a = \beta_n = \beta$ [1], $Q_{a0} + Q_{n0} = Q_n$, где Q_n — полное количество фосфора в слое, (5) сводится к

$$K_u = \frac{Q_n}{Q_n} \left(\frac{\beta_n}{\beta} - 1 \right). \quad (6)$$

Изменение электропроводимости при НТО связано с уменьшением в слое количества электроактивного фосфора

$$K_\sigma = \Delta Q_a / Q_{a0}. \quad (7)$$

Для отношения K_u и K_σ из (6), (7) получаем

$$\gamma = \left(1 - \frac{\beta_n}{\beta} \right) \left(\frac{1 + \Delta Q_n / \Delta Q_a}{1 + Q_{n0} / Q_{a0}} \right). \quad (8)$$

Имея в виду, что $Q_n = Q_n - (Q_a + Q_n)$, с помощью выражений (6), (7) по измеренным величинам K_u и K_σ при известных значениях β [1] и β_n можно определить количество фосфора в выделениях и в узлах в электрически активной и неактивной формах. Полученные таким образом кинетики приведены на рис. 4. Как видно из рис. 4, на первой, быстрой, стадии распада образование выделений происходит преимущественно из электронеактивного фосфора. При экспериментальных значениях $\gamma = 1.8 \div 2.2$ и $Q_{n0} / Q_{a0} = 1 \div 5$ из (8) имеем $\Delta Q_n / \Delta Q_a = 3 \div 9$. Этот результат, а также отсутствие на кинетике распада начальной, медленной, стадии зародышеобразования (рис. 4) свидетельствуют в пользу существования кластерной формы электронеактивного фосфора, играющей роль зародышей выделения второй фазы при НТО.

Предположения о том, что весь электронеактивный фосфор находится исключительно в выделениях SiP или что при НТО образование выделе-

ний происходит только за счет электроактивного фосфора (верхняя стрелка в (4)), как это предполагалось ранее [3, 7, 9], вступают в противоречие с экспериментальными данными работы [1] и настоящей. Действительно, в первом случае ($Q_{в0} \equiv Q_{в0}$) должны были бы иметь начальную деформацию в 2.3—20 раз меньше наблюдаемой, а во втором случае ($\Delta Q_{в} = -\Delta Q_{в}$, $\Delta Q_{в} = 0$) из (8) должны были бы иметь $\gamma = 0.6 \div 0.2 = \text{const } (t)$.

Количество фосфора в выделениях, рассчитанное по величине относительной деформации из (6), можно сопоставить с величиной $Q_{в}$, определенной по данным электронной микроскопии. Так, например, для образца (рис. 3, а) по плотности выделений и их среднему размеру в предположении состава SiP и сферической формы находим $Q_{в} = 5.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, а расчет по формуле (6) дает величину $5.1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Близость расчетных и наблюдаемых значений $Q_{в}$ свидетельствует в пользу того, что выделения действительно имеют состав SiP.

Аномальное поведение относительной деформации при НТО диффузионных слоев с максимальной поверхностной концентрацией (рис. 2, 1, 5) можно связать с образованием около выделений дислокационных петель внедренного типа. Такие петли, наблюдавшиеся также в работах [7, 12], способны, как показано в [13], снимать значительную долю напряжений, связанных с выделениями. Действительно, величина относительной деформации около выделений фосфора в кремнии при образовании дислокационных петель, найденная в работе [12] по ширине дифракционного изображения, составляла всего $(1 \div 4) \cdot 10^{-3}$, что значительно меньше расчетной величины несоответствия выделения SiP и матрицы кремния $\epsilon_{в} = (Q_{в} - 2Q_{м}) / 2Q_{м} = 2 \cdot 10^{-2}$. Причиной аномального падения $K_{в}$ может являться также изменение формы выделений SiP при увеличении времени НТО со сферической на пластинчатую с соответствующим изменением коэффициента деформации $\beta_{в}$ вследствие ориентации выделений по направлениям наименьшего несоответствия ($\langle 110 \rangle$ для орторомбического SiP в матрице кремния [10]).

Уменьшение плотности выделений со временем НТО свидетельствует о происходящем при распаде процессе коалесценции частиц второй фазы. Непостоянство количества центров распада, по-видимому, является причиной аномально малых значений показателей $n < 1$ на рис. 1 в уравнении Авраами (2).

Коэффициенты диффузии фосфора D , определенные из постоянной распада ($\tau = (DN)^{-1}$, где N — плотность центров распада) и из размеров частиц выделений ($r \approx \sqrt{2Dt}$), оказались примерно равными друг другу ($D \approx 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ при 600°C). Это свидетельствует о том, что процесс распада лимитируется диффузией атомов фосфора к центрам зародышеобразования. Величина коэффициента диффузии при НТО примерно на три порядка выше экстраполированных значений собственного коэффициента диффузии фосфора и соответствует величине, рассчитанной по предложенной в работе [5] модели ускоренной диффузии фосфора из сильно легированных слоев кремния при НТО.

Таким образом, экспериментальные результаты по кинетике распада твердого раствора фосфора в сильно легированных диффузионных слоях кремния объясняются образованием выделений типа SiP главным образом из кластеров узельного электронеактивного фосфора. Процесс распада сопровождается коалесценцией выделений, генерацией дислокационных петель и лимитируется ускоренной диффузией фосфора к центрам зародышеобразования.

В заключение авторы выражают благодарность С. С. Рувимову и М. Циклер за предоставленный электронно-микроскопический снимок, а профессору Й. Хайденрайху (ИФТТ и ЭМ АН ГДР) — за возможность проведения исследований на высокоразрешающем электронном микроскопе.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Александров О. В., Кютт Р. Н., Алкснис Т. Г. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 10. С. 2892—2896.
- [2] Александров О. В., Апкинадзе Н. В., Тумаров Р. З. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 2. С. 632—634.
- [3] Servidori M., Monta C. D., Zini Q. // Phys. St. Sol. (a). 1983. V. 80. N 1. P. 277—285.
- [4] Kyutt R. N., Petrashen P. V., Sorokin L. M. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 60. N 2. P. 381—389.
- [5] Александров О. В., Тумаров Р. З. // Сб. «Легирование полупроводников». М.: Наука, 1982. С. 97—102.
- [6] Miyao M., Natsuaki N., Iochihiro N., Tamura M., Tokuyama T. // Jap. J. Appl. Phys. 1976. Suppl. 15—1. P. 57—62.
- [7] Ostoja P., Nobili D., Arwigliato A., Angelucci A. // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123. N 1. P. 124—133.
- [8] Фистуль В. И. Распад пересыщенных твердых полупроводниковых растворов. М.: Металлургия, 1977. С. 79.
- [9] Nobili D., Arwigliato A., Finetti M., Solmi S. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 3. P. 1484—1491.
- [10] Servidori M., Arwigliato A. // J. Mater. Sci. 1975. V. 10. N 2. P. 306—313.
- [11] Wodsten T. // Chemie Scripta. 1975. V. 8. N 2. P. 63—69.
- [12] Jacodine R. J. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. N 7. P. 3105—3108.
- [13] Захаров Н. Д., Рожанский В. Н., Корчажкина Р. Л. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 5. С. 1444—1450.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
16 мая 1989 г.