

МЕЖУЗЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КРЕМНИИ

II. ТЕОРИЯ МИГРАЦИИ, СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Фистуль В. И., Шмугуров В. А.

Представлены результаты теоретического расчета энергии миграции междуузельных примесей переходных металлов в кремнии. Установлены общие закономерности в изменении энергетического барьера миграции от степени заполнения d -оболочки, качественно согласующиеся с изменением ряда физико-химических свойств d -элементов в зависимости от суммарного количества электронов на внешних оболочках и поведением d -примесей в полупроводниках.

Хорошее качественное, а в ряде случаев и количественное согласие теоретических и экспериментальных энергетических барьеров миграции подтверждает пригодность разработанной теоретической модели междуузельной миграции к прогнозированию поведения d -примесей в кремнии.

Вычисления энергий миграции примесей переходных металлов в нейтральном и ионизованном состояниях в кремнии проводились согласно теории, описанной в I части этой работы. Результаты расчетов приведены в таблице.

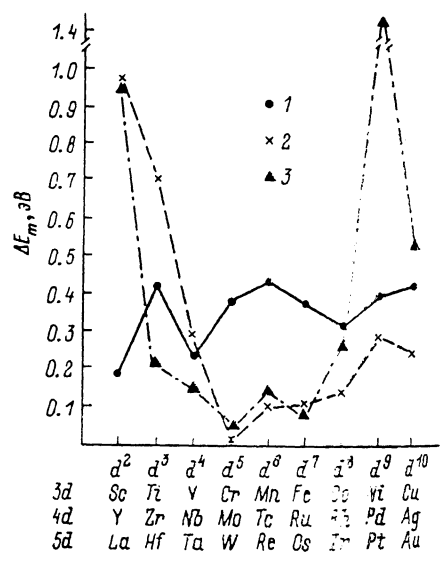
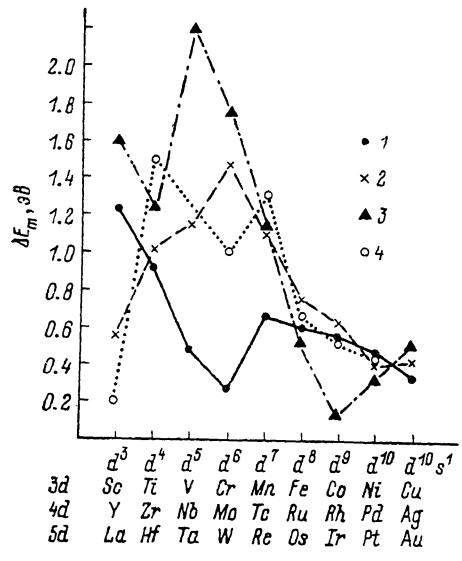


Рис. 1. Зависимость энергии миграции от степени заполнения d -оболочки для примесей переходных металлов в нейтральном состоянии в кремнии.

Рис. 2. Зависимость энергии миграции от степени заполнения d -оболочки для примесей переходных металлов в ионизованном состоянии в кремнии.

Примеси: 1 — $3d$, 2 — $4d$, 3 — $5d$; 4 — экспериментальная зависимость для $3d$ -примесей.

Примеси: 1 — $3d$, 2 — $4d$, 3 — $5d$.

На рис. 1, 2 приведены зависимости энергии миграции междуузельных d -примесей в кремнии от степени заполнения d^n -оболочки. Интерес представляет сопоставление хода теоретической и экспериментальной кривых для нейтраль-

ных $3d$ -примесей, являющихся наиболее хорошо изученными в кремнии. Как видно (рис. 1), ход теоретической и экспериментальной кривых идентичен: наблюдается монотонное уменьшение величины энергии миграции с увеличением количества электронов на d -оболочке, причем эта монотонность нарушается на марганце, где имеется резкий скачок величины ΔE_m . Характер изменения энергии миграции $3d$ -примесей по периоду согласуется с поведением переходных металлов IV группы в полупроводниках. Например, на зависимости изменения энергии миграции $3d$ -примесей в кремнии (рис. 1) и на зависимости изменения энергии ионизации глубоких уровней, создаваемых $3d$ -атомами в GaAs, от степени заполнения d^n -оболочки примесного атома на марганце наблюдается разрыв в монотонности хода соответствующих кривых [1].

Энергии миграции примесей переходных металлов в кремнии

Примесь	$\Delta E_m (Me^0)$, эВ	$\Delta E_m (Me^+)$, эВ	ΔE_m (эксп.), эВ	Литература
Sc	1.23	0.19	0.19	[3]
Ti	0.92	0.42	1.5	[4]
V	0.48	0.23	—	
Cr	0.27	0.38	1.00	[5]
Mn	0.66	0.43	1.30	[6]
Fe	0.61	0.38	0.69	[7]
Co	0.57	0.31	0.51	[8]
Ni	0.48	0.39	0.47	[9]
Cu	0.34	0.42	0.43	[10]
Y	0.55	0.97	—	
Zr	1.02	0.70	—	
Nb	1.15	0.29	—	
Mo	1.47	0.01	—	
Tc	1.09	0.10	—	
Ru	0.76	0.11	—	
Rh	0.64	0.14	1.2	[11]
Pd	0.47	0.29	—	
Ag	0.44	0.24	1.6	[12]
La	1.60	0.95	—	
Hf	1.24	0.21	—	
Ta	2.20	0.15	—	
W	1.74	0.03	—	
Re	1.13	0.14	—	
Os	0.54	0.08	—	
Ir	0.14	0.26	1.3	[13]
Pt	0.34	1.43	—	
Au	0.53	0.53	0.38	[14]

Поскольку диффузия $4d$ - и $5d$ -примесей в кремнии изучена недостаточно, на рис. 1, 2 представлены только теоретические результаты величин энергий миграции. При этом, так же как и для примесей $3d$ -элементов, у $4d$ - и $5d$ -элементов в случае половинного заполнения d -оболочки (d^5) или близкого к половинному (d^6) наблюдаются характерные перегибы (на примесях Mn, Mo, W) на зависимости энергии миграции от степени заполнения d -оболочки.

Следует заметить, что полученные закономерности (рис. 1, 2) носят общий характер, согласующийся с физико-химическими и механическими свойствами переходных металлов. Например, на зависимостях изменения теплот испарения, теплот плавления, температур плавления, микротвердости, сжимаемости, коэффициентов термического расширения и др. от суммарного количества внешних s - и d -электронов на марганце, молибдене, вольфраме наблюдаются характерные изломы [2]. При этом ход кривых соответствующих зависимостей свойство — суммарное количество внешних электронов качественно согласуется с представленным на рис. 1, 2.

Из сопоставления теоретических и экспериментальных величин энергий миграции видно, что в ряде случаев наблюдается хорошее количественное согласие теории и эксперимента.

Поведение примесей железа, кобальта, никеля, меди и золота в кремнии изучено достаточно хорошо с точки зрения растворимости, наиболее вероятных

кристаллохимических позиций вхождения в решетку, зарядовых состояний и диффузии. Именно для указанных примесей теоретические значения энергетических барьеров миграции хорошо согласуются с экспериментальными (см. таблицу).

Например, диффузия железа в кремнии исследовалась в ряде работ [7, 9, 15-18]. Несмотря на различные исходные параметры кремния (тип проводимости, удельное сопротивление и др.) и условия проведения экспериментов, авторы [7, 15-18] получили достаточно хорошо согласующиеся между собой результаты. Коэффициенты диффузии составляют $10^{-3} \div 10^{-5}$ см²/с, а энергии миграции — 0,58 [17], 0,66 [9], 0,69 эВ [7]. Такие большие величины коэффициентов диффузии и малые значения энергий миграции позволяют предположить преимущественно межузельный механизм миграции примеси железа в кремнии. При этом в материале *n*-типа атомы железа мигрируют в нейтральном Fe⁰[3d⁸]-состоянии [7, 18], а их энергия миграции составляет 0,69 эВ [7], что хорошо согласуется с нашей теоретической моделью (см. таблицу).

Коэффициент диффузии кобальта, полученный в работе [8] методом последовательного снятия слоев с применением изотопа ⁵⁶Co, составляет $10^{-7} \div 10^{-6}$ см²/с, а энергия миграции — 0,51 эВ. Эта величина близка к теоретической 0,57 эВ, полученной нами для Co⁰[3d⁹]. Исследование электропереноса примеси кобальта в кремнии [8] подтверждает, что атомы Co мигрируют в нейтральном состоянии по междоузлиям решетки кремния.

Никель в нейтральном Ni⁰[3d¹⁰]-состоянии и медь в ионизованном Cu⁺[3d¹⁰]-состоянии выбирались в качестве модельных, их энергии миграции согласовывались с экспериментальными величинами [9, 10] путем подбора калибровочного параметра β, входящего в выражение для энергии отталкивания (см. I часть этой работы).

Как показывает изучение распада твердого раствора скандий—кремний, примесь скандия мигрирует по междоузлиям решетки в виде ионов Sc⁺[3d²] [3], что подтверждается нашими теоретическими расчетами.

Изучение диффузионных характеристик большого количества примесей переходных металлов в кремнии с различными исходными параметрами в широком интервале температур, времен диффузии, скоростей отжига и т. д. показало, что в основном примеси переходных металлов в кремнии диффундируют быстро и преимущественно по межузельному механизму (коэффициенты диффузии составляют $10^{-2} \div 10^{-8}$ см²/с, а энергии миграции меньше 1 эВ). Однако механизм миграции ряда примесей (марганца, титана, примесей элементов платиновой группы) трудно описывается простым межузельным механизмом, поскольку диффузию сопровождают реакции распада и накопления различных активных комплексов с участием этих примесей [19]. Поэтому для них согласие экспериментальных и теоретических значений энергии миграции, рассчитанных для простого межузельного механизма, значительно хуже.

Из литературы [1] известно, что примесь марганца может находиться в различных кристаллографических положениях и зарядовых состояниях Mn⁺⁺, Mn⁺, Mn⁰, Mn⁻, Mn⁻⁻, (Mn₂)⁰ в решетке, которые зависят от исходного материала и режимов термообработки. Этим объясняется различие экспериментальной величины энергии миграции 1,3 эВ, полученной с применением радиометрического анализа [6], и теоретической, рассчитанной для межузельной компоненты марганца в состояниях Mn⁺[3d⁶] и Mn⁰[3d⁷].

Каких-либо конкретных выводов о преимущественном механизме миграции титана в кремнии на сегодняшний день сделать не представляется возможным. Известно, что коэффициент диффузии титана в интервале температур 1000—1250 °C составляет $10^{-11} \div 10^{-10}$ см²/с, что значительно ниже (на 4—5 порядков) коэффициентов диффузии, характерных для межузельных примесей, в то же время он на несколько порядков выше коэффициентов диффузии традиционных примесей замещения (бора, фосфора). Следовательно, сложное поведение титана приводит к несоответствию теории и эксперимента.

Диффузионные характеристики примесей переходных металлов V и VI групп в кремнии исследованы в меньшей степени по сравнению с 3d-примесями. Так, сведения о величине энергии миграции Y, Zr, Nb, Mo, Tc, La, Hf, W, Ta в крем-

нии в литературе отсутствуют, поэтому теоретические значения энергетических барьеров миграции могут рассматриваться как предсказание.

В заключение отметим, что разработанная модель междузельной миграции примесей переходных металлов в кремнии дает неплохое качественное, а в ряде случаев хорошее количественное согласие с экспериментом, что позволяет сделать вывод о пригодности данной модели миграции к прогнозированию поведения *d*-примесей в кремнии.

Л и т е р а т у р а

- [1] Омеляновский Э. М., Фистуль В. И. Примеси переходных металлов в полупроводниках. М., 1983. 192 с.
- [2] Григорович В. К., Шефтель Е. Н. Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов. М., 1980. 304 с.
- [3] Аскарлов Ш. И., Азимов Г. К. // Эффекты влияния внешних воздействий в полупроводниках и полупроводниковых приборах. Ташкент, 1985. С. 76—84.
- [4] Болдырев В. П., Покровский И. И., Романовская С. Г. и др. // ФТП. 1977. Т. 11. В. 6. С. 1199—1201.
- [5] Бендик Н. Т., Гарнык В. С., Милевский Л. С. // ФТТ. 1970. Т. 12. В. 1. С. 190—195.
- [6] Бахадырханов М. К., Болтакс Б. И., Куликов Г. С. // ФТТ. 1972. Т. 14. В. 6. С. 1671—1675.
- [7] Lee Y. H., Kleinhenz R. L., Cozbett S. W. // Appl. Phys. Lett. 1977. V. 31. N 3. P. 142—144.
- [8] Бахадырханов М. К., Болтакс Б. И., Куликов Г. С. // ФТТ. 1970. Т. 12. В. 1. С. 181—189.
- [9] Компенсированный кремний / Под ред. Б. И. Болтакса. Л., 1972. 121 с.
- [10] Hall R. N., Racette J. H. // J. Appl. Phys. 1964. V. 45. N 2. P. 379—396.
- [11] Азимов С. А., Юнусов М. С., Каримов Ф. К. и др. // Легированные полупроводники. М., 1975. С. 21—23.
- [12] Болтакс Б. И., Сюэ Ши-инь // ФТТ. 1960. Т. 2. В. 11. С. 2677—2684.
- [13] Азимов С. А., Умаров Б. В., Юнусов М. С. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 7. С. 1418—1419.
- [14] Wilcox W. R., La Chapelle T. J. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. N 1. P. 240—246.
- [15] Struthers J. D. // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. N 10. P. 1560.
- [16] Collins C. B., Carlson R. O. // Phys. Rev. 1957. V. 108. N 6. P. 1409—1414.
- [17] Болтакс Б. И., Бахадырханов М. К., Куликов Г. С. // ФТТ. 1971. Т. 13. В. 9. С. 2675—2678.
- [18] Feichtinger H., Gshwandther A., Welth J. // Phys. St. Sol. A. 1979. V. 53. N 4. P. K71—K74.
- [19] Юнусов М. С. Физические явления в кремнии, легированном элементами платиновой группы. Ташкент, 1983. 80 с.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Получена 24.10.1988
Принята к печати 20.12.1988