

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

95-144

P14-95-144

А.Ю.Дидык, В.С.Вариченко¹, А.М.Зайцев¹

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ
ДИФФУЗИЯ ПРИМЕСЕЙ
В МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ И АЛМАЗА

¹Белорусский государственный университет, Минск

1995

1. ВВЕДЕНИЕ

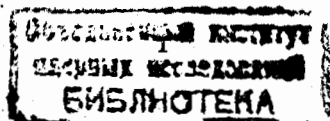
Процессы дефектообразования в диэлектрических и полупроводниковых монокристаллах изучаются длительное время по сравнению с другими материалами, но большинство работ были выполнены на осколках деления, и только в последние годы все более широкое распространение приобретают исследования на ускорителях тяжелых ионов. Особое внимание в таких работах уделяется выяснению роли ионизационных и упругих потерь энергии быстрых тяжелых ионов на формирование и эволюцию дефектной структуры^{/1-4/}.

Тем не менее, выбор наиболее реалистичной модели в формировании "трека" тяжелой заряженной частицы все еще остается в центре внимания исследователей. В частности, модели образования "треков" в диэлектрических материалах, такие, как "кулоновский взрыв" и "тепловой клин", развитые в работах^{/5,6/}, считаются более или менее общепринятыми, хотя обсуждаются и другие механизмы радиационного воздействия, например, неупругое распыление^{/2/}.

Как известно, при облучении материалов происходят процессы ускоренной радиационно-стимулированной диффузии. Эти процессы обусловлены возникновением высоких концентраций вакансий и образованием междоузельных атомов, энергия активации миграции которых достаточно низкая - доли электронвольт в кристаллах. Алмаз является хорошим модельным кристаллом, в котором процессы миграции примесей подавлены вплоть до температур 2000 - 2500⁰С, кроме того рассматриваются возможности применения таких кристаллов для создания полупроводниковых приборов, обладающих предельно высокой температурной и радиационной стабильностью. Поэтому изучение возможностей для перераспределения и введения новых электрически активных примесей в алмаз представляется важным и перспективным для микроэлектроники^{/7,8/}.

Кремний в настоящее время является основным материалом в производстве полупроводниковых приборов, поэтому представляется перспективным изучение процессов легирования таких монокристаллов требуемыми типами примесей (бор, фосфор и другие)^{/9,10/}.

Цель настоящей работы - изучение диффузии примесей по деструктурированной области - "треку тона", созданным прошедшим через нее тяжелым ионом



2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

2.1. ИМПЛАНТАЦИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ В СЛОИ КРЕМНИЯ, СФОРМИРОВАННЫЕ ИОНАМИ КЭВ-НЫХ ЭНЕРГИЙ

Основной задачей, решаемой при двойной имплантации ионов кэв-ных и мэв-ных энергий, было изучение перераспределения локализованных в приповерхностном слое электрически активных примесей при наличии дефектов, созданных высокоэнергетическими тяжелыми ионами.

Приповерхностные слои были сформированы имплантацией ионов фосфора и бора в подложки кремния КДБ-12 и КЭФ-4,5, соответственно. Энергии ионов фосфора были 30 кэв, а флюенс 500 мккл, а для ионов бора энергия ионов - 100 кэв и флюенс - 100 мккл.

После этого эти образцы облучались ионами ^{40}Ar с энергией 46.3 Мэв до флюенса $2.6 \cdot 10^{14}$ ион/см². Облученные только низкоэнергетическими ионами (1 тип) и низкоэнергетическими и высокоэнергетическими ионами образцы (2 тип) проходили термообработку попарно при температуре 1000^oС в течение 30 мин на воздухе.

Слоевое сопротивление электрически активных примесей измеряли методом Ван-дер-Пау при контролируемом удалении слоев с помощью анодного окисления. Измеренные профили распределения электрически активных примесей фосфора и бора представлены на рис. 1 и 2 соответственно (1 тип - кривая 1 и 2 тип образцов - кривая 2).

Как видно из рисунков, имеет место уширение профилей легирующих примесей для случая двойной имплантации. Это уширение может быть объяснено радиационно-стимулированной диффузией.

2.2. ИМПЛАНТАЦИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ В МОНОКРИСТАЛЛЫ АЛМАЗА.

ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ДВОЙНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И РЕЭМИССИЯ ИОНОВ КСЕНОНА

В экспериментах кристалл алмаза типа Па был отшлифован гранью [110] до толщины 0.2 мм и во время облучения через теплопроводящий клей прикреплен к охлаждаемой подложке. Облучение проводилось ионами ^{129}Xe (энергия ионов 124 Мэв) и ионами ^{59}Ni (энергия ионов составляла 59 Мэв) при средней интенсивности $F=3 \cdot 10^9$ ион/(см² с) через коллимирующую диафрагму.

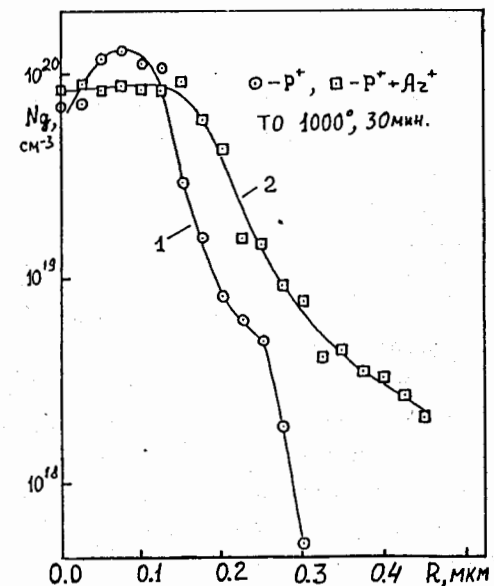


Рис. 1. Профили распределения доноров в КДБ-12, имплантированном ионами фосфора (○), а также ионами фосфора и аргона (□).

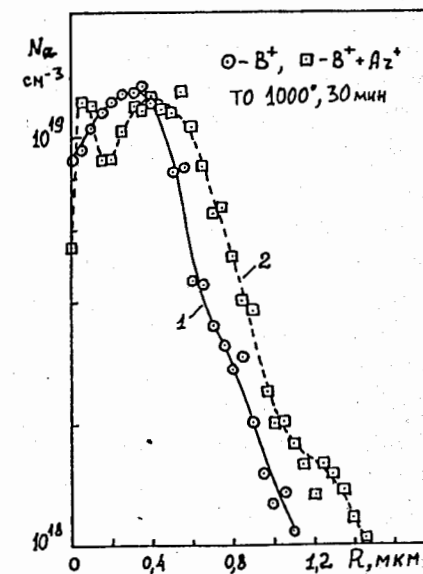


Рис. 2. Профили распределения акцепторов в КЭФ-4,5, имплантированном ионами бора (○), а также ионами бора и аргона (□).

рагму с диаметром 1 мм. Макронагрев области энерговыделения пучка составлял, согласно оценкам, не более десятых долей градуса. Облучение проводилось при комнатной температуре $T = 300$ К и при высокой температуре $T = 1350$ К в специально сконструированном и изготовленном устройстве, позволяющем облучать образцы при высоких температурах от 1000°C и выше с термостабилизацией на уровне $\Delta T = \pm 5^{\circ}$ для изучения процессов перераспределения внедренных ионов ксенона.

Остановимся вначале на процессах перераспределения внедренных ионов ксенона при облучении монокристалла алмаза при высоких температурах облучения. Исследование профиля залегания внедренных ионов ксенона осуществлялось методом катодолюминесценции при послойном удалении облученного материала с шагом менее 1 мкм. Люминесценция возбуждалась электронным пучком с энергией электронов 15 кэВ и плотностью тока 0.5 mA/cm^2 . Глубина возбуждения облученного алмаза не превышала 3 мкм и соответствовала глубине проникновения возбуждающих электронов. Характерная длина волны люминесценции ксеноносодержащего дефекта в решетке алмаза $\lambda_{\text{Xe}} = 815 \text{ nm}$.

На рис. 3 приведена зависимость интенсивности катодолюминесценции от глубины в мишени вдоль пробега ионов ксенона. Кривая 1 соответствует облучению ионами ксенона при температуре $T_{\text{обл}} = 300$ К, а кривая 2 — облучению при температуре $T_{\text{обл}} = 1350$ К. Проективный пробег ионов ксенона в обоих случаях составляет $R_p \approx 7.4$ мкм, а расчет по программе TRIM-90 дает величину $R_p^{\text{TRIM}} = 6.55$ мкм, что находится в хорошем согласии с экспериментально измеренным значением.

Как видно из рис. 3, при облучении ионами ксенона при комнатной температуре профиль залегания ионов ксенона локализован на глубине $R = 7.4$ мкм, в то время как для случая облучения при высокой температуре значительная доля ионов ксенона перераспределяется в сторону поверхности, то есть происходит реэмиссия атомов ксенона из легированного слоя. Заметим, что обычно в алмазе диффузия примесей значительно подавлена вплоть до высоких температур. Поэтому можно сделать вывод, что в данном случае имеет место обратная радиационно-стимулированная диффузия внедренных ионов ксенона, которая происходит по "треку" прошедшего иона ксенона, то есть области вблизи траектории иона с развитой дефектной структурой. При этом профиль залегания основной доли ионов ксенона значительно уширяется примерно в 1.5 раза, в сравнении с облучением при комнатной температуре.

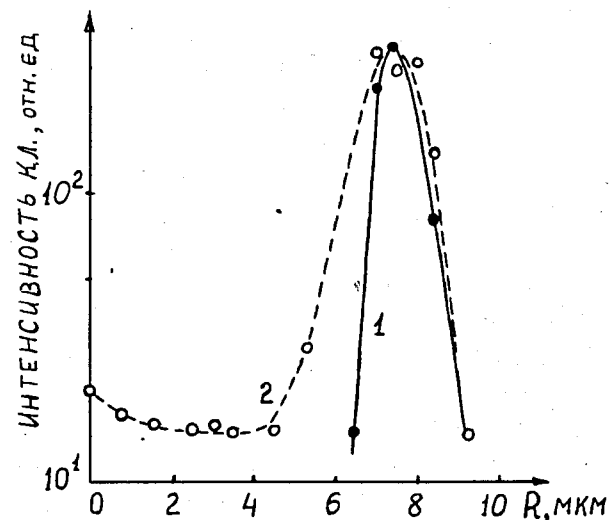


Рис. 3. Зависимость катодолюминесценции ионов ксенона от глубины вдоль пробега ионов ксенона с энергией $E = 124$ МэВ в алмазе. Кривые 1 и 2 соответствуют облучению при комнатной температуре и температуре 1350°C .

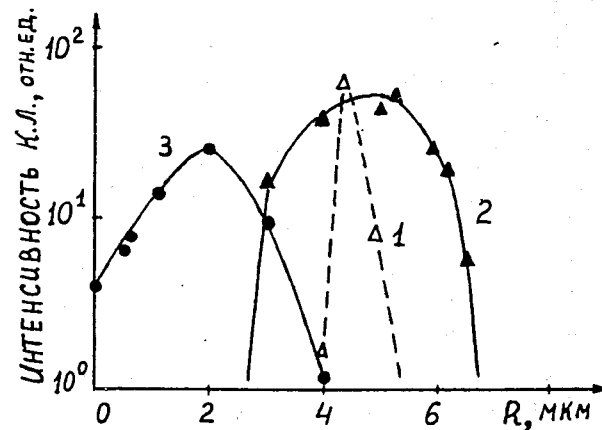


Рис. 4. Зависимость катодолюминесценции ионов серебра и никеля от глубины вдоль пробега ионов никеля с энергией $E = 59$ МэВ в алмазе, облученном предварительно ионами серебра с энергией $E = 300$ кэВ и отожженном при температуре 1500°C .

Для изучения возможностей использования дефектной структуры в "треке" тяжелого иона для равномерного легирования облученных кристаллов при послерадиационном отжиге были проведены работы по двойной имплантации в монокристалл алмаза. На первом этапе осуществлялось облучение монокристалла алмаза достаточно тяжелыми ионами, создающими развитую дефектную структуру, а затем в поверхность (на глубины до 1 мкм) имплантировалась тяжелая или легкая примесь, на втором этапе производился отжиг монокристалла, облученного двумя типами ионов, температура отжига которого выбиралась из условий максимальной диффузии и подвижности легкой или тяжелой примесей при сохранении созданной первичным облучением дефектной структуры. То есть при процессах отжига процессы рекристаллизации должны были исключаться. В противном случае температурное залечивание - "схлопывание" треков первичных ионов полностью подавляло бы такую радиационно-стимулированную диффузию.

Приведем результаты по диффузии легких и тяжелых примесей.

На первом этапе образец алмаза был облучен ионами серебра при энергии $E = 300$ кэВ, флюенс облучения составлял $Ft = 3 \times 10^{15}$ ион/см², температура облучения была 1700°С при давлении 70 кбар. Пробег ионов Ag в этом случае должен был быть 785 А (расчет выполнен при использовании программы TRIM-90). Затем образец алмаза был облучен ионами никеля с энергией $E = 59$ МэВ до флюенса $Ft = 5 \cdot 10^{14}$ ион/см². После двойного облучения образец был отожжен при температуре 1500°С. Характерные длины волн люминесценции никеля и серебра в решетке алмаза $\lambda_{Ni} = 484$ нм и $\lambda_{Ag} = 461.5$ нм соответственно.

На рис. 4 приведена зависимость интенсивности катодолюминесценции от глубины вдоль пробега ионов Ni (расчетная величина пробега таких ионов $R_p = 6.3$ мкм). Из рис. 4 видно, во-первых, что профиль залегания ионов никеля сильно уширен (до величины $\Delta R_p = 4$ мкм, что значительно превышает расчетное значение), во-вторых, ионы серебра продиффундировали до глубины 4 мкм. На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод, о том, что ионы никеля из зоны легирования переместились к поверхности образца алмаза, в то время как ионы серебра продиффундировали на значительную глубину внутрь образца. Как и для случая, изображенного на рис. 3, имеет место диффузия внедренных ионов по "трекам" тяжелых ионов никеля.

На основании выполненных исследований можно сделать вывод, что развитая дефектная структура, образованная в монокристалле алмаза после прохождения тяжелых ионов никеля, стимулирует протекание процессов диффузии даже такой тяжелой примеси, как атомы серебра.

Другим примером таких процессов является двойная имплантация ионов гелия с энергией $E = 300$ кэВ до флюенса $Ft = 3 \cdot 10^{15}$ ион/см² после облучения ионами ¹²⁹Xe с энергией $E = 124$ МэВ до флюенса $Ft = 1.2 \cdot 10^{14}$ ион/см². Характерная длина волны люминесценции ионов гелия в решетке алмаза $\lambda = 536$ нм. На рис. 5 приведена зависимость интенсивности катодолюминесценции ионов гелия от глубины вдоль пробега ионов ¹²⁹Xe (расчетная величина пробега таких ионов $R_p = 6.55$ мкм). Эта зависимость получена на образцах, отожженных при температуре 1000°С, методом послойного удаления слоев с шагом в 1 мкм. На этом же графике представлено распределение интенсивности люминесценции ионов гелия после имплантации без отжига. Из рис. 5 видно, что исходные ионы гелия (до отжига ионы гелия достигают глубины менее 0.8 мкм, а проективный пробег таких ионов гелия с энергией $E = 300$ кэВ в алмазе $R_p = 0.66$ мкм по программе TRIM-90) диффундируют до глубин в 7 мкм, то есть практически на весь проективный пробег ионов ксенона. При этом наблюдается сильный "провал" в интенсивности катодо-

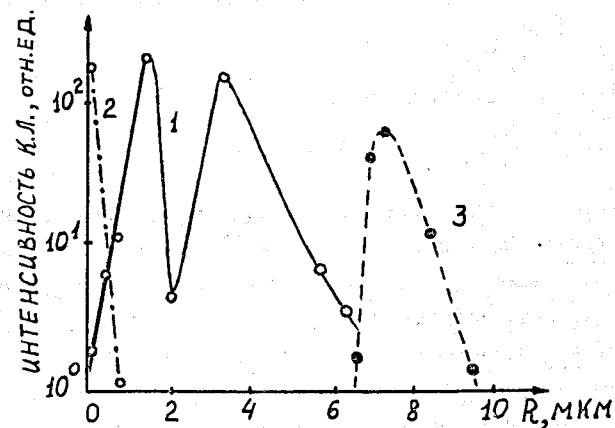


Рис. 5. Зависимость катодолюминесценции ионов гелия и ксенона от глубины вдоль пробега ионов ксенона с энергией $E = 124$ МэВ в алмазе, облученном ионами гелия с энергией $E = 300$ кэВ при, и отожженном при температуре 1000°С. 1- люминесценция ионов гелия после отжига, 2 - до отжига, 3 - люминесценция ионов ксенона.

люминесценции на глубине в 2 мкм, причем этот эффект находится далеко за пределами ошибок измерения, и который затруднительно объяснить без привлечения дополнительных механизмов дефектообразования.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эффекты радиационно-стимулированной диффузии обусловлены тем, что коэффициенты диффузии атомов примеси пропорциональны концентрациям точечных дефектов^[11]:

$$D_{\mu} = D_{\mu}^{\circ} (d_{\mu v} C_v + d_{\mu i} C_i) / (d_{\mu v} C_v^{\circ} + d_{\mu i} C_i^{\circ}), \quad (1)$$

где D_{μ}° , C_v° и C_i° - коэффициент диффузии примеси и концентрации вакансий и междоузельных атомов, соответственно, в условиях температурного равновесия, а D_{μ} , C_v и C_i - те же величины в неравновесном (пересыщенном) состоянии (после облучения материала частицам, создающими точечные дефекты). Величины $d_{\mu v}$ и $d_{\mu i}$ - парциальные коэффициенты диффузии примеси по вакансиям и междоузельным положениям. Поскольку обычно выполняется условие (исключая область низких температур, когда подвижность междоузельных атомов низка):

$$d_{\mu v} C_v \gg d_{\mu i} C_i, \quad (2)$$

тогда соотношение (2) принимает вид:

$$D_{\mu} \approx D_{\mu}^{\circ} C_v / C_v^{\circ}. \quad (3)$$

В зависимости от флюенса облучения неравновесная концентрация вакансий может принимать значения $C_v \approx 10^{-7} - 10^{-3}$, а равновесная концентрация вакансий, зависящая от температуры, в среднем температурном интервале (300 - 500 K) может изменяться в пределах: $C_v^{\circ} \approx 10^{-16} - 10^{-10}$. Поэтому коэффициент радиационно-стимулированной диффузии в $10^7 - 10^9$ раз превышает обычный активационный коэффициент диффузии. На основании этих выводов можно ожидать процессы со значительным возрастанием коэффициентов диффузии примесей по деструктурированной высокоэнергетическим ионом области.

Однако для случая диффузии примесей фосфора и бора (см. рис. 1 и 2), эти эффекты заметны, но не столь значительны. На рис. 6 приведено рас-

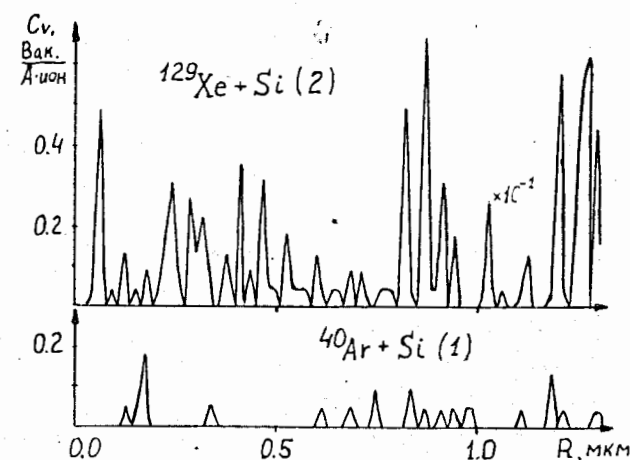


Рис. 6. Распределение вакансий в зависимости от глубины вдоль пробега одиночного иона ^{40}Ar с энергией 46.3 МэВ (кривая 1) и ^{129}Xe с энергией 124 МэВ (кривая 2) в кремнии (расчет по программе TRIM-90).

пределение концентрации вакансий, созданных за счет упругих потерь энергии ионов ^{40}Ar (энергия иона 46.3 МэВ (1) и ^{129}Xe (энергия иона 124 МэВ (2)) в кремнии. Эти зависимости получены с применением программы TRIM-90, которая рассчитывает удельные упругие потери энергии с использованием потенциалов рассеяния по методу Монте-Карло для каждого отдельного иона с расчетом каскадов смещений от первично выбитых атомов мишени. Видно, что распределение вакансий вдоль проективного пробега имеет дискретный характер, расстояния между областями, в которых вакансии образовались, и областями, в которых их концентрация равна равновесной для выбранной температуры облучения (в нашем случае - комнатной температуре), достаточно велики - доли микрометра. Это особенно хорошо заметно для случая облучения ионами ^{40}Ar .

Поэтому можно сделать вывод, что при флюенсе $Ft = 2.6 \cdot 10^{14}$ ион/см², который был достигнут на изученных образцах кремния при двойной имплантации, когда, по-видимому, деструктурированные области от соседних треков ионов не перекрываются, области с повышенной концентрацией вакансий (каскады смещений), сформированные за счет упругих потерь энергии тяжелого иона, отделены областями с низкой их концентрацией. Этот вывод в первую очередь касается области кристалла кремния вблизи поверхности, а

именно здесь и изучалась диффузия фосфора и бора (глубины до 1 мкм). Это обстоятельство, как нам кажется, и является основной причиной относительно небольшого наблюдаемого эффекта радиационно-стимулированной диффузии.

Аналогичные процессы ускоренной диффузии примесей по "трекам" тяжелых ионов наблюдались нами в монокристаллах GaAs, облученных ионами ксенона с энергией $E_{Xe} = 124$ МэВ или ионами криптона с энергией $E_{Kr} = 210$ МэВ, а затем имплантированных ионами Mn с энергией 10 кэВ, после отжига. В этом случае глубина диффузии примесей Mn достигала величин 10 мкм для случая облучения ионами ^{129}Xe (пробег ионов ^{129}Xe $R_p = 10.4$ мкм) и 20 мкм для ионов ^{84}Kr (пробег ионов ^{84}Kr $R_p = 20.1$ мкм). Все оценки пробегов сделаны по программе TRIM-90.

При изучении диффузии тяжелой примеси Ta, также имплантированной в поверхность после облучения монокристаллов Si ионами ксенона с той же энергией и отжига, глубина проникновения примесей Ta достигала величины 10 мкм (пробег ионов ^{129}Xe $R_p = 12.8$ мкм). В этих случаях флюенс ионов, создающих дефектную структуру, составлял $Ft \approx 10^{12}$ ион/см². То есть заведомо "треки" соседних ионов не перекрывались.

Из рис. 6.2 видно, что для ионов ^{129}Xe в кремнии возрастает как концентрация вакансий в каскадах смещений, так и резко уменьшается расстояние между ними (см. рис. 6.2), частично перекрываясь на отдельных участках. Поэтому радиационно-стимулированная диффузия примесей должна идти достаточно эффективно (см. выражение (3)), что и наблюдается на эксперименте.

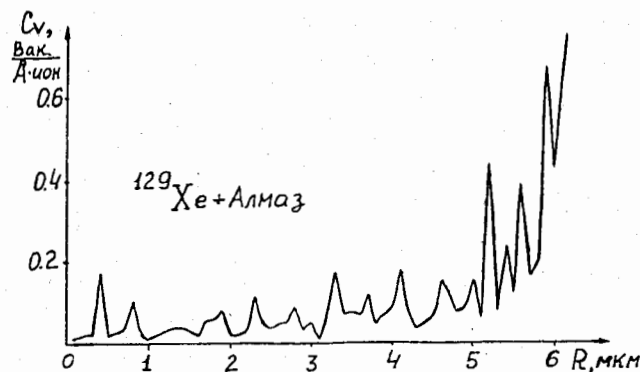


Рис. 7. Распределение вакансий в зависимости от глубины вдоль пробега одиночного иона ^{129}Xe с энергией 124 МэВ в алмазе (расчет по программе TRIM-90).

На рис. 7 представлено распределение концентрации вакансий в алмазе после прохождения одиночного иона ^{129}Xe с энергией 124 МэВ. Как хорошо видно каскады смещений перекрываются от зоны максимального дефектообразования вплоть до поверхности. Поэтому диффузия примесей как легких (4He), так и тяжелых (серебро, ксенон) может идти достаточно эффективно при повышенных температурах.

Реэмиграция внедренных ионов ксенона в процессе облучения при высоких температурах может быть также связана с большими механическими напряжениями в зоне их остановки за счет большого ионного радиуса, а также с тем, что ксенон является благородным газом с полностью заполненной внешней электронной оболочкой, то есть не может создавать комплексы типа ксенон — атом матрицы или иная примесь.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании выполненных исследований можно сделать вывод о том, что после прохождения тяжелого иона образуется сильно деструктурированная область — "трек", по которому возможна диффузия примесей, это обстоятельство имеет важное практическое значение, поскольку можно вводить необходимые примеси после облучения достаточно тяжелым ионом с применением обычных диффузионных процессов при повышенных температурах отжига.

Следует также заметить, что изучение процессов диффузии примесей по "трекам" тяжелых ионов имеет большое значение для построения последовательной модели структуры "трека", что особенно важно для ионов с высокими удельными ионизационными потерями энергии^{/4/}.

ЛИТЕРАТУРА

1. S.A.Karamian, Yu.Ts.Oganessian, V.N.Bugrov. The effect of swift ions heavier than Ar on a Ge single crystal and a new mechanism of autorecrystalization. Nucl. Instr. and Meth., B43, 1989, p. 153.
2. И. А. Баранов, Ю. В. Мартыненко, С. О. Цепелевич, Ю. Н. Явлинский. Неупругое распыление твердых тел ионами. УФН, т. 156, 1988, p. 477.
3. А. Ю. Дидык. К вопросу о механизме радиационного воздействия тяжелых ионов на металлы при повышенных температурах. Сообщение ОИЯИ P14-94-333, Дубна, 1994, 13 стр.

4. A.Yu.Didyk. The structure of tracks in solids formed by ions with high level inelastic energy losses. JINR Commun. E-14-94-365, Dubna, 1994, 14 p.
5. R.L.Fleicher, P.B.Price, R.M.Walker. Ion explosion spike mechanism for formation of charged-particles tracks in solids. In.: Nuclear Tracks in Solids, University of California Press, Berkely, 1975.
6. Ю.П.Гангрский, Б.Н.Марков, В.П.Перельгин. Регистрация и спектрометрия осколков деления. - М.: Энергоатомиздат, 1981, 224 с.
7. А.М.Зайцев. Высокоэнергетическая ионная имплантация в полупроводники. - Поверхность, № 10, 1991, с.5-26.
8. А.М.Зайцев. Ионная имплантация в полупроводники со свехпрочной ковалентной связью. - В кн.: Алмаз в электронной технике, под ред. Б.Б.Кваскова. М.: Энергоатомиздат, 1990, с.211.
9. Х.Риссел, И.Руге. Ионная имплантация. М.: Наука, 1983, 360 с.
10. J.F.Ziegler. High energy ion implantation. - Nucl. Instr. & Meth., 1985, v. B6, p. 270.
11. И.А.Ахнезер, Л.Н.Давыдов. Введение в теоретическую радиационную физику металлов и сплавов. Изд.: Наукова думка, Киев, 1985, с.115.

Рукопись поступила в издательский отдел
29 марта 1995 года.

Дидык А.Ю., Вариченко В.С., Зайцев А.М.
Радиационно-стимулированная диффузия примесей
в монокристаллах кремния и алмаза

P14-95-144

Изучены процессы миграции примесей, имплантированных в поверхность монокристаллов кремния и алмаза, предварительно облученных тяжелыми ионами, при послерадиационном отжиге. Температура отжига выбиралась из условия высоких коэффициентов миграции примесей и была ниже температуры рекристаллизации поврежденного монокристалла.

Полученные данные свидетельствуют о том, что примеси, имплантированные в поверхность, диффундируют на глубины, сопоставимые с проективным пробегом тяжелых ионов, в том случае, когда их распределение упругих потерь энергии имеет непрерывный характер.

Обсуждаются механизмы данного поведения.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им.Г.Н.Флерова ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1995

Перевод аторов

Didyk A.Yu., Varichenko V.S., Zaitsev A.M.
Radiation-Stimulated Diffusion of Impurities at Single Crystals
of Silicon and Diamond

P14-95-144

The processes of migration of impurity implanted at the surface of silicon and diamond single crystals under post irradiation annealing are studied. The annealing temperature elected under the conditions of relatively high coefficients of impurity migration and has been low than temperature of recrystallization of damaged single crystal.

The mechanisms of this phenomenon are discussed.

The investigation has been performed at the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 1995