ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНЫХ ПРЕЦИПИТАТОВ КОБАЛЬТА В КРЕМНИИ

Н.А.ТУРГУНОВ

Методом электронно-зондового микроанализа исследованы структура и химический состав примесных преципитатов Co в монокристаллах Si. Как выявлено, размеры и формы примесных преципитатов зависят от значения скорости охлаждения образцов после диффузионного отжига. Установлено, что основная часть атомов легирующей примеси, а также технологических примесей расположена в центре преципитата.

By means of electron-probe microanalysis the structure and chemical composition of precipitates of Co in monocrystalline Si are investigated in this article.. As revealed measures and form of precipitates depend on the importance of models cooling rate, after diffusional burning. The authors established that the most part of atoms of doped admixture, as well as of technological admixtures disposed in the center of precipitate.

Изучение структуры и химического состава примесных преципитатов переходных металлов имеет особое значение в управлении электрофизическими свойствами полупроводникового кремния. Как известно [1-4], при диффузионном легировании кремния элементами 3d-группы, в зависимости от параметров диффузии образуются различные примесные преципитаты. Данные о геометрии и химического состава примесных преципитатов обычно получают из электронно-микроскопических наблюдений. В настоящей работе представлены результаты исследований структуры и химического состава примесных преципитатов кобальта в кремнии.

В качестве объекта исследований были выбраны образцы Si<Co> n- и p-типа, полученные на основе исходного материала – монокристаллического кремния, с удельными сопротивлениями ρ=20÷40 Ом·см, выращенные методом Чохральского. Диффузия кобальта в кремнии проводилось при температуре 1523 К., после чего образцы охлаждались с различными скоростями. Структурные исследова-

ния проводили методом электронно-зондового микроанализа с помощью современной установки Superprobe JXA-8800R.

Результаты экспериментальных исследований показали, что в объеме монокристаллов кремния легированного кобальтом образуются примесные преципитаты. Они имеют различные геометрические формы и размеры. На рис.1 приведен микроснимок примесных преципитатов, в образцах n-Si<Co>, с быстрым охлаждением после диффузионного отжига. В образцах со скоростью охлаждения $v_{охл}$=400 град/с образуются примесные преципитаты имеющие иглообразные, линзообразные, дискообразные и сферические формы, максимальные размеры которых достигают до ~$6\cdot10^{-7}$ м. Плотность таких преципитатов составляет ~10^3 мм$^{-3}$. В объеме образцов n-Si<Co>, со скоростью охлаждения $v_{охл} \leq 1$ град/с, в основном, наблюдаются сферические преципитаты и их размеры достигают до ~$8\cdot10^{-7}$ м (рис.2).

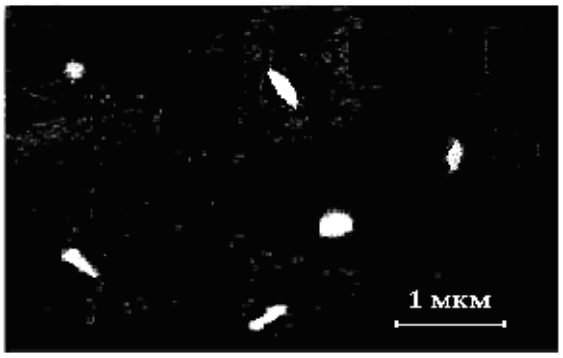


Рис 1. Структуры микровключений в образцах n-Si<Co>, с быстрым охлаждением $v_{охл}$ = 400 град/с.

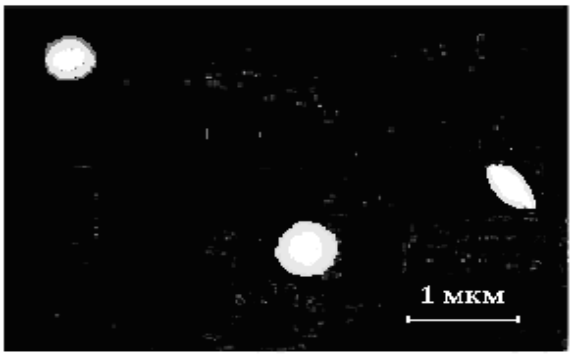


Рис. 2. Структуры микровключений в образцах n-Si<Co>, с медленным охлаждением $v_{охл} \leq 1$ град/с.

Микроснимок примесных преципитатов в образцах p-Si<Co>, с быстрым охлаждением ($v_{охл}$=400 град/с) приведен на рис. 3. Как видно примесные преципитаты, образующиеся в их объеме, имеют различные формы и размеры. Основная часть этих преципитатов имеют монослойную структуру, а также иглообразную, дискообразную и линзообразную форму. Их размеры достигают до ~$5\cdot10^{-7}$ м. В образцах с $v_{охл} \leq 1$ град/с, в основном, наблюдаются микровключения сферической формы, с относительно крупными размерами. Диаметры некоторых из этих преципитатов могут достигать до ~$1.5\cdot10^{-6}$ м. (рис.4).

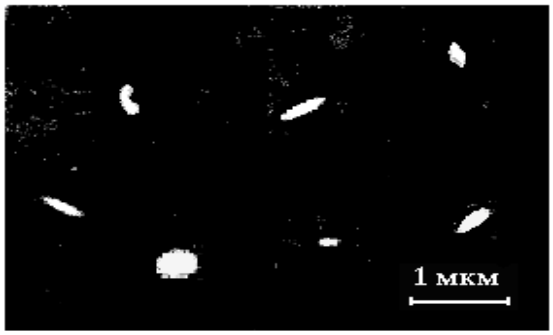


Рис 3. Структуры микровключений в образцах p-Si<Co>, с быстрым охлаждением $v_{охл}$ = 400 град/с.

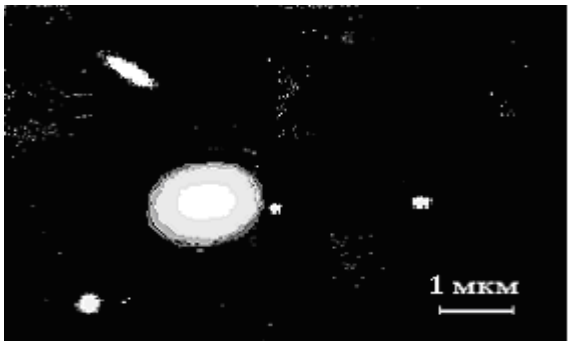


Рис. 4. Структуры микровключений в образцах p-Si<Co>, с медленным охлаждением $v_{охл} \leq 1$ град/с.

Изучения структуры примесных преципитатов показали, что основная часть крупных преципитатов кобальта ($\geq 7\cdot10^{-7}$ м.) имеют многослойную структуру. На микроснимках, полученных с помощью электронно-зондового микроанализатора видно, что подобные преципитаты состоят из двух или более силицидных слоев. В них четко выделяются границы между силицидными слоями кобальта.

Сферические преципитаты с относительно малыми размерами (<$7\cdot10^{-7}$ м.) имеют монослойную структуру.

Микроструктурные анализы химического состава иглообразных и дискообразных преципитатов в образцах n-Si<Co> показали, что в подобных преципитатах процентная доля примесных атомов кобальта составляет ~30%. На рис.5. приведен график зависимости процентной доли атомов кобальта от диаметра преципитата линзообразной формы, длина большой оси которой составляет $d=6\cdot10^{-7}$м. Как видно в центральной части преципитата процентная доля атомов примеси составляет 30÷33%, а в приповерхностных областях преципитата это значение резко уменьшается. Такое соотношение атомов примеси и основной матрицы показывает, что подобные преципитаты состоят из силицида кобальта $CoSi_2$ [5].

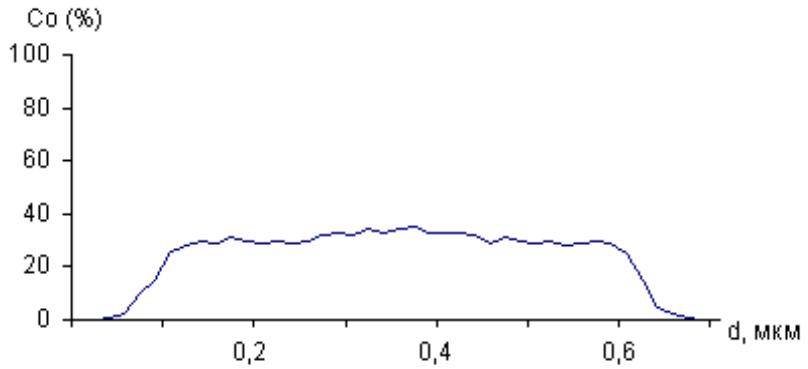


Рис.5. Распределение примесных атомов кобальта по диаметру линзообразного преципитата размером $d=6\cdot10^{-7}$ м. в образцах n-Si<Co>.

Результаты изучения структуры относительно крупных преципитатов кобальта размером $d\geq7\cdot10^{-7}$ м., имеющие линзообразные и сферические формы показали, что они состоят из нескольких слоев силицидов типа $CoSi_2$, CoSi Co_2Si. В зависимости от формы и размера преципитата эти слои могут иметь различные толщины. В центре таких преципитатов процентная доля атомов кобальта достигает ~70%. На рис.6 приведен график зависимости процентной доли атомов кобальта от диаметра преципитата сферической формы, диаметром $d=8\cdot10^{-7}$м., которой состоит из двух слоев. Как видно из графика в поверхностном слое подобных преципитатов процентная доля атомов кобальта составляет ~30%, а центре ~50%.

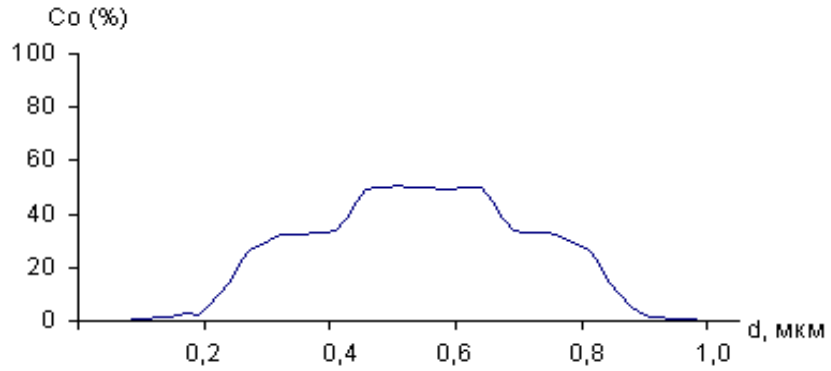


Рис.6. Распределение примесных атомов кобальта по диаметру преципитата размером $d=8\cdot10^{-7}$ м. в образцах p-Si<Co>.

До настоящего времени при рассмотрении механизмов образования примесных преципитатов не уделяется особое внимание на роль атомов технологических примесей, у которых коэффициент диффузии намного выше чем у основных легирующих примесей. Однако, существуют много данных свидетельствующих о возможном участии атомов технологических примесей в процессе формирования примесных преципитатов.

Количественные анализы химического состава разнообразных примесных преципитатов подтверждают, что по объему преципитатов кобальта в кремнии существуют атомы технологических примесей.

Результаты исследований распределения атомов технологических примесей железа и меди по объему линзообразного преципитата размером $d=6\cdot10^{-7}$ м. в образцах n-Si<Co> приведены на рис.7. Из графиков приведенных на рис.7 видно, что максимальная процентная доля атомов Fe по объему преципитата составляет ~0,2%, а для атомов Cu она составляет ~0,15%. Как наблюдалось, в приповерхностных областях преципитатов процентная доля атомов Fe и Cu значительно меньше по сравнению к центральной части преципитата.

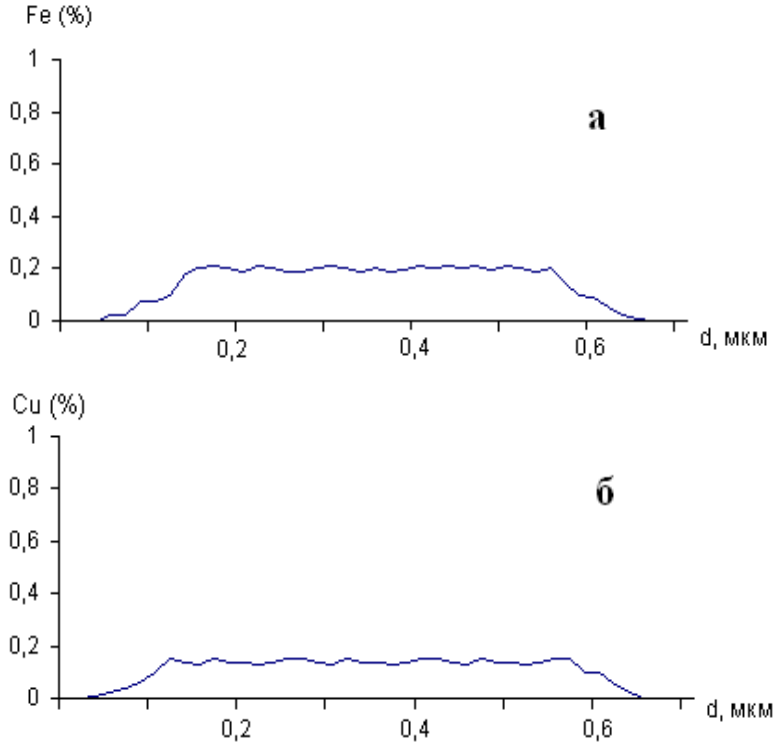
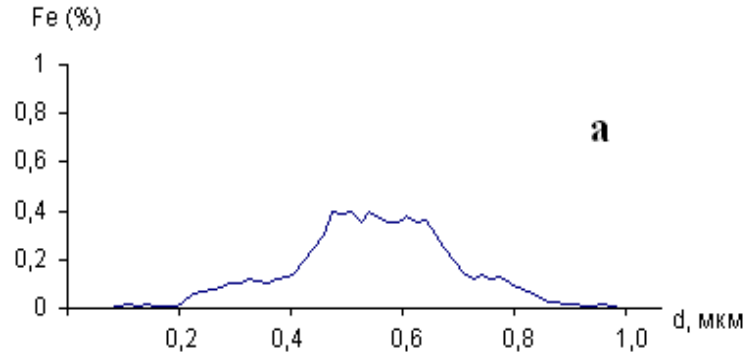


Рис.7. Распределение атомов технологических примесей Fe (а) и Cu (б) по диаметру линзообразного преципитата размером $d=6\cdot10^{-7}$ м. в образцах p-Si<Co>.

Изучение химического состава примесных преципитатов относительно крупных размеров ($d\geq8\cdot10^{-7}$ м.), с сферической формой показали, что в их объеме также существуют атомы технологических примесей Fe, Cu и др. В ходе комплексных анализов атомов технологических примесей по объему преципитатов выяснялось, что в их распределении по диаметру преципитатов существует определенная закономерность. При проведении анализа каждой силицидной оболочки в отдельности выяснилось, что максимальная доля атомов неконтролируемых примесей находится в центре преципитатов. На рис.8 приведены экспериментальные данные о распределении атомов технологических примесей железа и меди по объему сферического преципитата диаметром $d=8\cdot10^{-7}$ м. в образцах p-Si<Co>. Как видно, процентная доля атомов Fe в центральной части преципитата составляет ~0,4%, а в приповерхностном слое преципитата это значение составляет ~0,2%. Процентная доля атомов Cu в центральной части преципитата составляет ~0,3%, а в приповерхностном слое ~0,1%.



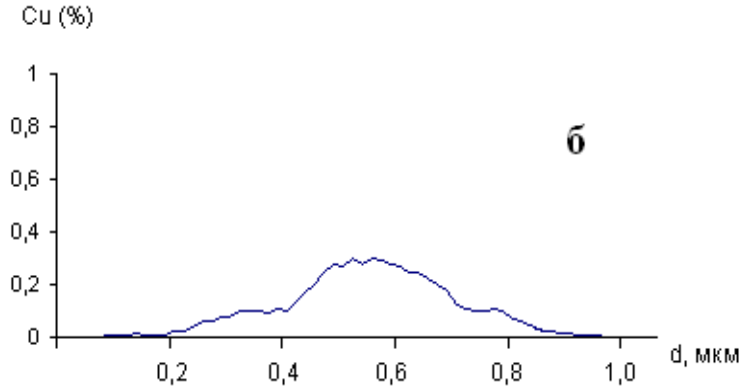


Рис.8. Распределение атомов технологических примесей Fe (а) и Cu (б) по диаметру сферического преципитата размером $d=8\cdot10^{-7}$ м. в образцах p-Si<Co>.

Таким образом, на основе полученных результатов исследований химического состава преципитатов в образцах Si<Co> установлено, что количество и распределение примесных атомов по объему преципитатов зависят от их размера и формы. Геометрические формы и размеры примесных преципитатов, следовательно, зависят от скорости охлаждения образцов после диффузионного отжига. В образцах с большой $v_{охл}$, образуются примесные преципитаты разнообразных форм, с относительно малыми размерами (до $\sim6\cdot10^{-6}$ м.) и они состоят из одного типа силицида кобальта. При малых скоростях охлаждения, в основном, образуются сферические преципитаты с размерами до $\sim1.5\cdot10^{-6}$ м., которые имеют многослойную структуру. Выяснялось, что в объеме примесных преципитатов существуют атомы технологических примесей как Fe, Cu и др. В распределении атомов технологических примесей по диаметру преципитатов наблюдается определенная закономерность, согласно которой процентная доля этих атомов уменьшается в направлении от центра к поверхности преципитата.

Литература:

1. Zainabiddinov S.Z., Turaev A.R., Karimberdiev Kh.Kh., Kholbekov A. Influence of Cooling Rate on the Formation of impurity Silicides in Si. Turkish Journal of Physics, 12, 129 (1994).
2. Гегузин Я.Е. Макроскопические дефекты в металлах. – М.: Металлург-издат, 1962.
3. Булярский С.В., Фистуль В.И. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. – М.: Наука, 1997.
4. В.В. Светухин, А.Г. Гришин, О.В. Приходько. Моделирование кинетики роста октаэдрических и пластинчатых кислородных преципитатов в кремнии. ФТП, 37, 871 (2003).
5. Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. – М.: Мир, 1986.- С.176.

Ўзбекистон Республикаси ИИВ Академияси,
2012 йил 6 январда қабул қилинган
(Тақризчи: проф. С.З.Зайнобидинов)