

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ DLTS ДЕФЕКТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В КРЕМНИИ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ N<sup>+</sup>

И. В. Антонова, С. С. Шаймеев, И. Е. Тыщенко

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

(Получена 5.05.1992. Принята к печати 2.07.1992)

Методом емкостной спектроскопии глубоких уровней исследовался кремний, имплантированный ионами азота с энергией 135 кэВ, дозами  $10^{14}$ — $10^{15}$  см<sup>-2</sup> при температуре 500—900 °С. Получено, что при  $T = 500$  °С в верхней половине запрещенной зоны наблюдаются уровни  $E_c - 0.31$ ,  $-0.40$  и  $-0.60$  эВ, связанные, по-видимому, с оборванными связями (или комплексами оборванная связь—примесь) на протяженных дефектах (стержнеобразные дефекты и дислокационные петли). Повышение температуры облучения до 700 °С приводит к резкому уменьшению концентрации электрически активных дефектов до  $\sim 10^{12}$  см<sup>-3</sup>, что коррелирует с количеством вводимых при таких режимах структурных нарушений. При  $T = 900$  °С наблюдаемый спектр дефектов меняется. Вводятся уровни  $E_c - 0.10$ ,  $-0.13$  эВ и пик, представляющий собой суммарный сигнал от спектра уровней в диапазоне от  $E_c - 0.17$  до  $-0.35$  эВ. Все дефекты имеют сечение захвата электрона на уровень  $\sigma < 10^{-18}$  см<sup>2</sup>. Исследование дозовой зависимости накопления дефектов, пространственного распределения и сравнение с набором дефектов, вводимых при имплантации Ne<sup>+</sup>, позволило связать первые два уровня с включениями нитрида кремния, а третий пик с дефектами радиационной природы.

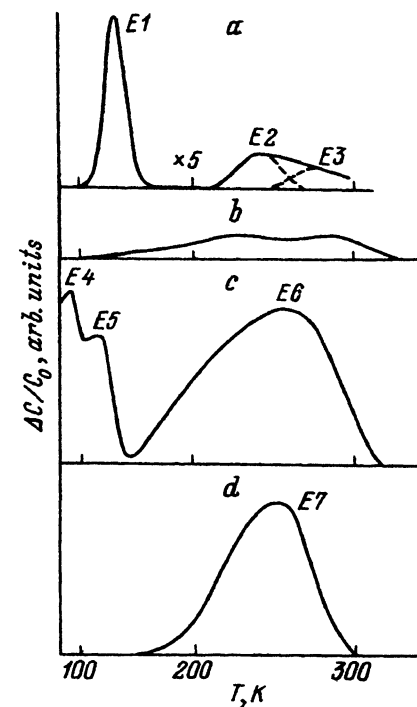
Актуальность исследования процессов дефектообразования в кремнии при имплантации ионов N<sup>+</sup> обусловлена развивающимся в последние годы перспективным направлением создания структур кремний-на-изоляторе (КНИ) методом ионного синтеза (см., например, [1]). При формировании КНИ структурное внимание уделяется качеству отсеченного кремния, диэлектрической прочности и структурному совершенству захороненного диэлектрика, а также планарности границ раздела кремний—диэлектрик. При создании трехмерных интегральных схем на основе систем КНИ важным является и состояние слоев кремния, находящихся ниже захороненного диэлектрика, и особенно наличие электрически активных дефектов. В частности, известно, что при ионной имплантации азота в кремний наблюдается появление мелкого донорного центра с уровнем в запрещенной зоне  $E_c - 0.045$  эВ [2], а также центра  $E_c - 0.14$  эВ [3]. Природа этих дефектов в настоящее время неизвестна. Несмотря на многочисленность работ по имплантации N<sup>+</sup> в Si, вопросы, связанные с процессами дефектообразования в условиях ионного синтеза на глубинах, превышающих средний проективный пробег ионов ( $R_p$ ) практически не изучены. В случае создания КНИ методом ионного синтеза процессы идут в условиях, близких к каналированию, что приводит, в частности, к формированию за слоем сплошного нитрида кремния области преципитатов SiN<sub>x</sub> [1, 4]. Наряду с глубоким проникновением примесных атомов возможна миграция за область торможения ионов радиационных дефектов. Это в свою очередь может вызвать формирование на глубинах  $> R_p$  примесно-дефектных электрически активных комплексов, влияющих на свойства нижележащих слоев.

Рис. 1. Спектры DLTS для Si, имплантированного ионами  $N^+$  при 500 (a), 700 (b), 900 °C (c) и ионами  $Ne^+$  при 900 °C (d). Скорость эмиссии электронов составляла  $240 \text{ c}^{-1}$ .

Целью настоящей работы является исследование методом емкостной спектроскопии электрически активных центров, возникающих при высокотемпературной имплантации азота в кремний за область торможения ионов.

### Методика эксперимента

В качестве исходного материала использовался кремний, выращенный методом Чохральского, с концентрацией фосфора  $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Имплантация проводилась ионами  $N^+$  с энергией 135 кэВ, плотностью тока  $\sim 1 \text{ мкА/см}^2$ , дозами  $10^{14}$ — $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  в температурном интервале 500—900 °C. Условия облучения позволили создать слои с незначительной компенсацией (<30%) и проводить емкостные измерения на барьерах Шоттки, создаваемых напылением золота. Максимум распределения внедренной примеси для использованной энергии ионов азота находился на глубине 0.33 мкм. Тестируемая область при DLTS измерениях составляла 0.5—1.15 мкм. Концентрации дефектов, приводимые в работе, представляют собой средние значения концентрации дефектов по этому слою. С целью выделения вклада электрически активных центров радиационного происхождения проведено исследование кремния, облученного ионами  $Ne^+$ , близкими по массе к  $N^+$ , при тех же режимах облучения. Для дефектов, имеющих сечение захвата электронов  $\sigma < 10^{-17} \text{ см}^2$ , величину  $\sigma$  определяли по зависимости концентрации уровня от длительности заполняющего импульса. Распределение электрически активных центров по глубине исследовалось с помощью сочетания последовательного сравнения в



Параметры центров, возникающих в Si при имплантации ионами  $N^+$  и  $Ne^+$

Ион	$T_i$ , °C	Положение уровня относительно $E_C$ , эВ		$T_{\max}$ , К	$\sigma (T_{\max})$ , $\text{см}^2$	$N (\Phi = 10^{15})$ , $\text{см}^{-3}$
$N^+$	500	E1	0.31	140	$3 \cdot 10^{-13}$	$2.9 \cdot 10^{15}$
		E2	0.40	245	$5 \cdot 10^{-17}$	$3.6 \cdot 10^{13}$
		E3	0.60	276	$1 \cdot 10^{-16}$	$2.0 \cdot 10^{13}$
$N^+$	700					$10^{12}$
		E4	0.10	80	$6 \cdot 10^{-19}$	$1.0 \cdot 10^{14}$
$N^+$	900	E5	0.13	130	$2 \cdot 10^{-20}$	$1.4 \cdot 10^{14}$
		E6	0.17—0.35	270	$2 \cdot 10^{-18}$	$1.0 \cdot 10^{12}$
$Ne^+$	900	E7	0.2—0.33	242	$6 \cdot 10^{-18}$	$3.2 \cdot 10^{14}$

Примечание. 1. Сечение захвата электронов на уровни E4—E6 рассчитано по кинетике заполнения уровней. 2. Положение уровня E5 в запрещенной зоне приведено с учетом температурной зависимости сечения захвата.

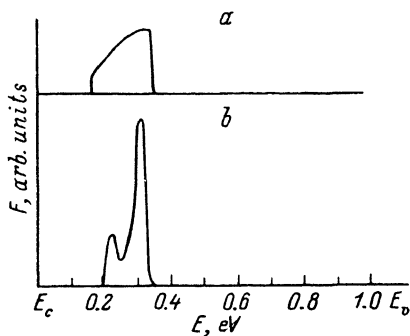


Рис. 2. Расчетная плотность электронных состояний  $F$  ( $E$ ) в запрещенной зоне, соответствующая пикам  $E_6$  (а),  $E_7$  (б).

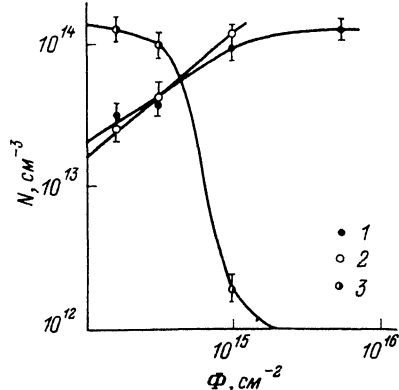


Рис. 3. Зависимость концентрации центров  $E_4$  (1),  $E_5$  (2),  $E_6$  (3), средней по слою 1.0—1.16 мкм, от дозы имплантированного азота.

HF анодно окисленных слоев Si и емкостных измерений. Изохронные отжиги облученных образцов проводились при 600—1000 °C в течение 10 мин.

### Экспериментальные результаты

После облучения при температуре 500 °C ионами азота в спектрах DLTS наблюдаются три пика  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  (рис. 1, а), параметры которых приведены в таблице. Повышение температуры облучения до 700 °C существенно меняет спектр дефектов. Вместо отдельных пиков присутствует целый набор близких уровней с небольшой концентрацией ( $\sim 10^{12}$  см $^{-3}$ ), что не дает возможности получить информацию об их параметрах (рис. 1, б). При  $T_i = 900$  °C на спектрах вновь появляются отдельные пики  $E_4$ ,  $E_5$ ,  $E_6$  (рис. 1, с) в значительной концентрации (см. таблицу). Пик  $E_6$  представляет собой сумму сигналов от отдельных пиков, имеющих близкие значения энергии в запрещенной зоне и (или) близкие значения сечения захвата электронов на уровень. Исследование зависимости формы пика от длительности заполняющего импульса позволило сделать вывод о близких значениях сечений захвата отдельных уровней. Проведенный расчет спектра энергий, ответственного за  $E_6$ , показал, что уровни в запрещенной зоне лежат в интервале  $E_c - (0.17-0.35)$  эВ. Вид функции распределения по энергиям приведен на рис. 2, а. Отличительной особенностью всех центров является то, что сечение захвата электронов на них меньше, чем  $10^{-17}$  см $^2$ . Для пика  $E_5$  сечение захвата электронов имеет сильную зависимость от температуры и хорошо описывается функцией  $\sigma(T) = 10^{-12} \exp(-0.2/kT)$  см $^{-2}$ .

Наряду с температурной зависимостью спектра электрически активных центров, вводимых при имплантации Si ионами азота, было исследовано накопление дефектов от дозы  $N^+$  при  $T_i = 900$  °C. Концентрация центров  $E_5$  и  $E_4$  монотонно возрастает по мере набора дозы (рис. 3), в то время как концентрация центра  $E_6$  имеет обратную дозовую зависимость и при  $\Phi > 3 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  не превосходит  $10^{12}$  см $^{-3}$ . Послойное сравнение показало, что центры  $E_4$  и  $E_5$  имеют менее глубокое распределение в объем кристалла, чем дефект  $E_6$ .

В работе проведено исследование стабильности вводимых высокотемпературным облучением и регистрируемых DLTS электрически активных комплексов при постимплантационном отжиге. Результаты исследований показали, что отжиг не приводит к формированию новых электрически активных центров, а комплексы, вводимые при  $T_i = 500-700$  °C, полностью отжигаются, если  $T_i$  была на  $\sim 100$  °C выше  $T_i$ .

С целью выяснения роли азота в процессах дефектообразования было проведено сравнение спектра дефектов после  $N^+$  с дефектами, вводимыми при облучении Si ионами  $Ne^+$ , близкими по массе (а следовательно, и по создаваемому разупорядочению Si) к  $N^+$ . После имплантации неона на спектрах DLTS (рис. 1, *d*) наблюдается один пик *E7*, также представляющий собой суммарный пик, соответствующий набору уровней с близкими по значению энергиями. Вид расчетной функции плотности состояний в запрещенной зоне приведен на рис. 2, *b*.

### Обсуждение полученных результатов

Имплантация ионов азота в Si при температуре 500 °C сопровождается формированием электрически активных центров с уровнями в запрещенной зоне  $E_c$  —0.31, —0.40 и —0.60 эВ, доминирующим из которых является  $E_c$  —0.31 эВ. В спектрах присутствует еще один пик с более мелким по сравнению с *E1* уровнем, параметры которого определить не удастся, т. к. его концентрация значительно меньше концентрации *E1*. Известно [5–7], что дислокации, введенные путем пластической деформации в *n*-Si дают уровни  $E_c$  —0.22, —0.31, —0.43, —0.58 эВ. Связывают все эти уровни, как правило, с оборванными связями, либо с комплексами оборванная связь—примесь [8]. Спектр энергетических уровней, вводимых при облучении азотом при 500 °C, близок спектру уровней, наблюдаемых в кремнии с дислокациями. Кроме того, по данным спин-зависимой рекомбинации [8, 9] при  $T_i < 700$  °C и дозах  $< 10^{16}$  см<sup>-2</sup> основным также является сигнал, связанный, по мнению автора, с дислокациями. По данным электронной микроскопии при таких режимах облучения наблюдаются стержнеобразные дефекты и дислокационные петли [10, 11], которые, по-видимому, и создают оборванные связи. Таким образом логично предположить, что уровни, наблюдаемые при DLTS измерениях для температуры облучения 500 °C, обусловлены оборванными связями на протяженных дефектах.

При более высоких температурах облучения стержнеобразных дефектов уже не наблюдается [11], а концентрация дислокационных петель падает [10]. Это соответствует уменьшению концентрации глубоких уровней, наблюдаемому на спектрах DLTS при 700 °C.

Дальнейший рост температуры облучения (~900 °C) полностью препятствует формированию протяженных структурных нарушений в Si при имплантации ионов азота [10]. В то же время по данным работ [8, 9] при таких режимах облучения методом спин-зависимой рекомбинации наблюдается сигнал, связанный с оборванными связями на трехкоординированных атомах Si, локализованных на границе раздела Si с включениями фазы нитрида кремния. Из уровней, наблюдаемых по DLTS, только два уровня  $E_c$  —0.1 (*E4*) и —0.13 эВ (*E5*) могут быть связаны с азотом или комплексами, включающими в себя атом азота. Это предположение основывается на следующих фактах: 1) при замене иона  $N^+$  на  $Ne^+$  центры *E4* и *E5* не вводятся; 2) концентрации уровней *E4* и *E5* возрастают по мере набора дозы облучения; 3) профили концентрации этих двух дефектов ближе к теоретическому распределению азота, в то время как профиль концентрации центра *E6* распространяется на большую глубину. Кроме того, как отмечалось выше, центры, вводимые при  $T = 900$  °C, имеют сечение захвата  $< 10^{-18}$  см<sup>2</sup>. Оценки показывают, что если связывать столь малые сечения захвата электронов с точечным отрицательно заряженным центром, то общий заряд центра должен быть достаточно большим. Поэтому есть основания считать, что эти уровни относятся к объемным дефектам. Из отсутствия зависимости концентраций центров *E4*, *E5* от температуры наблюдения [12] следует, что эти объемные дефекты не являются скоплениями электрически активных центров, а связаны, скорее всего, с образованием новой фазы — нитрида кремния. В этом случае экспоненциальную зависимость сечения захвата электронов на уровень *E5* можно, по-видимому, связать с существованием энергетического барьера между кремнием

и нитридом кремния, причем его величина для электронов должна составлять тогда 0.2 эВ. Небольшая величина барьера между кремнием и включениями второй фазы, скорее всего, обусловлена тем, что включения при использованных дозах облучения представляют собой не  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , а некоторое промежуточное состояние  $\text{Si}_x\text{N}_x$ .

Совпадение интервала энергий уровней в запрещенной зоне для  $E_6$  и  $E_7$ , вводимого при имплантации Ne (900 °C), позволяет предположить, что эти центры имеют радиационное происхождение. Уменьшение концентрации центра  $E_6$  с ростом дозы облучения связано, по-видимому, с процессом перестройки ранее введенных радиационных дефектов.

**Выводы.** Высокотемпературная имплантация кремния ионами  $\text{N}^+$  в интервале температур облучения 500—900 °C сопровождается формированием электрически активных центров, природа которых определяется температурой облучения. При  $T_i=500$  °C основным типом дефектов являются, по-видимому, оборванные связи вблизи протяженных дефектов, которые вносят в запрещенную зону глубокие уровни  $E_c$  —0.31, —0.40 и —0.60 эВ. Для  $T_i=700$  °C концентрация электрически активных центров не превышает  $10^{12}$  см<sup>-3</sup>. При  $T_i=900$  °C два уровня ( $E_c$  —0.10 и —0.13 эВ) предположительно связаны с включениями нитрида кремния, а  $E_6$  имеет радиационную природу.

Авторы благодарны Г. А. Качурину за полезное обсуждение работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] K. J. Reeson. Nucl. Instr. a. Meth., b19/20, 269 (1987).
- [2] Е. И. Зорин, П. В. Павлов, Д. И. Тетельбаум, А. Ф. Хохлов. ФТП, 4, 2358 (1970).
- [3] А. Милнс. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках, 562. М. (1977).
- [4] W. S. Kaushik, A. K. Datye, D. L. Kendall, D. Martinez-Tovar, D. R. Myers. Appl. Phys. Lett., 52, 1782 (1988).
- [5] V. V. Kveder, Yu. A. Osipyan, W. Schroter, G. Zoth. Phys. St. Sol. (a), 772, 701 (1982).
- [6] P. Olming, E. R. Weber, L. Montelius, H. Alexander, J. Michel. Phys. Rev. B, 32, 657 (1985).
- [7] Н. А. Ярыкин, Е. Б. Якимов, С. В. Ковешников, О. В. Феклисова. Сб. докл. V межд. конф. «Свойства и структура дислокаций в полупроводниках», 209. М. (1986).
- [8] А. А. Каранович, А. В. Двуречинский, И. Е. Тыщенко, Г. А. Качурин. Nucl. Instr. a. Meth. Phys. Res. B, b55, 630 (1991).
- [9] А. А. Каранович, А. В. Двуречинский, И. Е. Тыщенко, Г. А. Качурин. ФТП, 24, 1101 (1990).
- [10] Г. А. Качурин, Л. И. Федина, И. Е. Тыщенко. Поверхность, вып. 1, 72 (1990).
- [11] L. I. Fedina, A. L. Aseev. Phys. St. Sol. (a), 92, 517 (1986).
- [12] И. В. Антонова, С. С. Шаймеев. ФТП, 25, 847 (1991).

Редактор В. В. Чалдышев