

ОБРАЗОВАНИЕ ДОНОРНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ ОТЖИГЕ КРЕМНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ЭРБИЕМ

© *О.В.Александров**, *Н.А.Соболев*, *Е.И.Шек*, *А.В.Меркулов*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

*АОЗТ «Светлана-полупроводник», Санкт-Петербург, Россия
(Получена 7 июля 1995 г. Принята к печати 10 июля 1995 г.)

Изучено влияние температуры, времени и атмосферы отжига на образование донорных центров в кремнии, имплантированном ионами эрбия с энергией 1 МэВ и дозой $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Наблюдавшиеся зависимости концентрации образующихся донорных центров, коэффициента активации и толщины *n*-слоя от условий отжига свидетельствуют, что в образовании донорных центров кроме атомов эрбия участвуют собственные точечные дефекты, образующиеся во время отжига имплантированного слоя при температурах $400 \div 1200^\circ \text{C}$.

Введение

При имплантации ионов эрбия в кремнии и последующем отжиге при температурах $800 \div 1100^\circ \text{C}$ образуются донорные центры $[1-3]$. Имеющиеся экспериментальные результаты позволяют считать, что атомы эрбия входят в состав донорных центров. В литературе приводятся данные об образовании донорных центров после отжига только при температуре $T = 900^\circ \text{C}$ и фиксированном времени отжига (30 мин при обычном термическом отжиге $[1,2]$ и 30 с при быстром термическом отжиге $[3]$). При этом отжиги проводились в азоте $[1,3]$ или вакууме $[2]$. Было установлено, что присутствие кислорода в исходном кремнии способствует образованию донорных центров, связанных с имплантацией эрбия $[2,3]$. Максимальная концентрация эрбиевых донорных центров наблюдалась в кремнии, выращенном по методу Чохральского, (Cz-Si) и составляла $(4 \div 5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ $[2,3]$. Данные по образованию эрбиевых донорных центров при других температурах, временах и средах отжига отсутствуют. Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния условий отжига на электрические свойства имплантированного эрбием кремния.

В качестве подложек использовались пластины Cz-Si p -типа проводимости ориентации $\langle 100 \rangle$ толщиной 300 мкм, диаметром 100 мм, с удельным сопротивлением 10 Ом · см (марки КДБ-10). Ионы эрбия с энергией 1 МэВ и дозой $1 \cdot 10^{13}$ см⁻² имплантировались на установке High Voltage Engineering Europe B2k. Для предотвращения каналирования подложка отклонялась на угол 7° относительно пучка ионов.

Имплантированные образцы отжигались в диапазоне температур 400 ÷ 1250°C в течение времени от 15 мин до 17 ч в потоке кислорода, аргона или в хлорсодержащей атмосфере. Последняя представляла собой поток кислорода, содержащий до 1 мол% четыреххлористого углерода. Изохронные (в течение времени $t = 30$ мин) и изотермические (при температурах 700, 900, 1100 и 1200°C) отжиги проводились в хлорсодержащей атмосфере, содержащей 0.5 мол% четыреххлористого углерода.

Имплантация ионов эрбия и последующий отжиг приводили к образованию в приповерхностной области слоя n -типа проводимости. Тип проводимости контролировался с помощью термозонда. Слоевое сопротивление R_s измерялось четырехзондовым методом. Толщина n -слоя (глубина залегания p - n -перехода W) определялась методом химического окрашивания (осаждения меди) косых шлифов. Масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS) на установке Cameca IMS 4f использовалась для измерения распределения примеси эрбия по глубине слоя. Концентрация электронов в n -слое $n(x)$ определялась из вольт-фарадных характеристик барьера Шоттки Hg-Si (ртутный зонд). Коэффициент активации примеси эрбия в n -слое рассчитывался из соотношения $k = Q_{\text{don}}/Q_{\text{tot}}$, где $Q_{\text{don}} = \int_0^W n(x) dx \simeq (e\mu R_s)^{-1}$ — количество донорных центров в n -слое, e — заряд электрона, $\mu = 1250$ см²/В · с — подвижность электронов (предполагалось, что она не зависит от концентрации электронов), Q_{tot} — полное количество атомов эрбия в имплантированном слое.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 (кривая 1) приведен SIMS-профиль полной концентрации изотопов эрбия N по толщине образца x непосредственно после имплантации. Максимум распределения находится на глубине $x_{\text{tot}}^{\text{max}} \simeq 0.38$ мкм и превышает расчетное значение проецированной длины пробега $R_p = 0.31$ мкм [4].

SIMS-измерения показали, что распределение примеси эрбия после изохронных ($t = 30$ мин) отжигов при $T \leq 1100^\circ\text{C}$ в хлорсодержащей атмосфере остается таким же, как после имплантации.

Постимплантационный отжиг при $T < 1250^\circ\text{C}$ приводит к образованию донорных центров и слоя n -типа проводимости. После отжига при $T = 1250^\circ\text{C}$ в течение $t \geq 2$ ч слой n -типа проводимости не образуется. Измерения вольт-фарадных характеристик показали, что концентрационные профили электронов $n(x)$ в n -слое имеют вид кривых с максимумом. Характер изменения распределения $n(x)$ в зависимости от температуры изохронного ($t = 30$ мин) отжига показан на

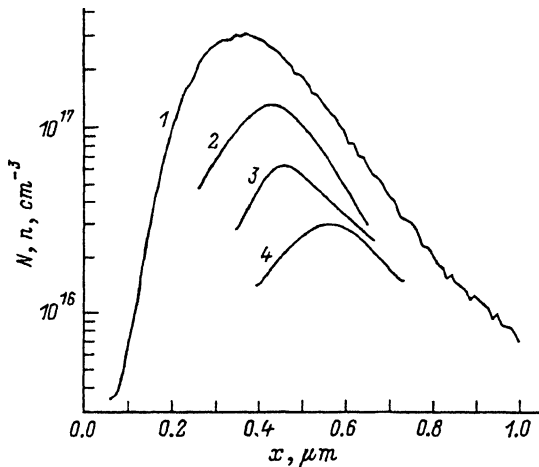


Рис. 1. Концентрационные профили атомов эрбия $N(x)$ после имплантации (1) и электронов $n(x)$ (2-4) в n -слое после имплантации эрбия и отжига в течение 0.5 ч. Температура отжига, °C: 2 — 700, 3 — 900, 4 — 1000.

рис. 1 (кривые 2-4). Максимальная концентрация электронов достигалась при 700°C и составляла $1.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При увеличении температуры отжига концентрация в максимуме уменьшалась. Положение максимумов распределения $n(x)$ смещено в глубину образца по сравнению с положением максимума $N(x)$ для полной концентрации атомов эрбия. При увеличении температуры изохронного отжига глубина, на которой находятся максимумы $n(x)$, увеличивается от 0.42 мкм при 700°C до 0.54 мкм при 1000°C.

Зависимости коэффициента активации примеси эрбия и толщины n -слоя от температуры изохронного отжига приведены на рис. 2. Максимальная активация эрбия достигается при 700°C и составляет ~ 20% от полной концентрации введенного эрбия. На температурной зависимости толщины n -слоя максимум наблюдается при 500°C и соответствует значению $W = 1.5 \text{ мкм}$.

На рис. 3 представлены зависимости коэффициента активации и толщины n -слоя от времени изотермического отжига при разных температурах. Коэффициент активации при 700°C практически не зависит

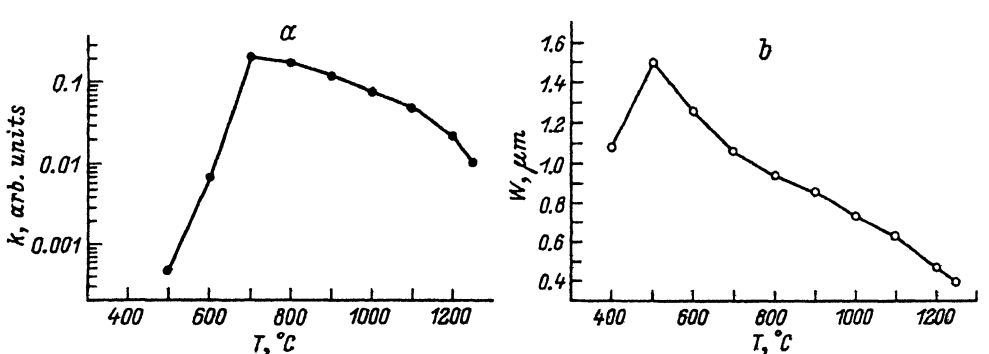


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента активации (а) и толщины n -слоя (б) после изохронного отжига в течение 0.5 ч.

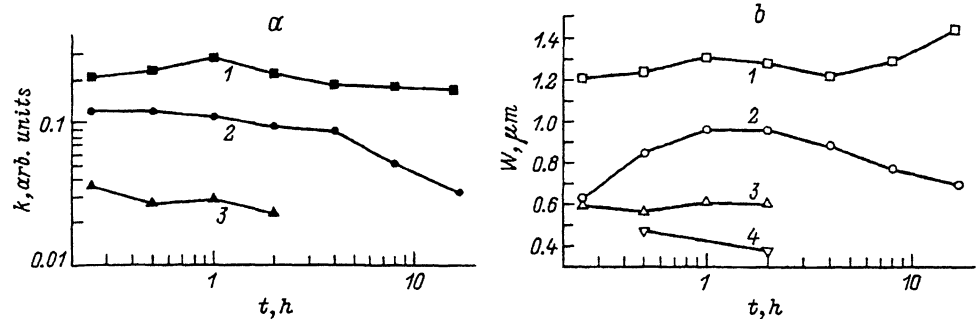


Рис. 3. Зависимости коэффициента активации (а) и толщины n -слоя (б) от времени изотермического отжига. Температура отжига, °С: 1 — 700, 2 — 900, 3 — 1100, 4 — 1200.

от времени отжига, а при 900 и 1100°C падает с увеличением времени отжига. Толщина n -слоя при низкой температуре отжига (700°C) увеличивается со временем, в при высокой температуре (1200°C) — уменьшается. При температуре 900°C на начальной стадии отжига ($t < 1$ ч) наблюдается увеличение толщины, а при $t > 2$ ч — ее уменьшение. При 1100°C толщина n -слоя практически не зависит от времени отжига.

Оказалось, что толщина n -слоя при одинаковых температурах и временах отжига зависит от атмосферы, в которой производится отжиг. Она уменьшается в последовательности (кислород-хлорсодержащая атмосфера-аргон) (рис. 4, а). Увеличение концентрации хлорсодержащего компонента в газовой смеси сопровождается уменьшением толщины слоя (рис. 4, б). Коэффициент активации примеси эрбия в пределах погрешности эксперимента не зависел от атмосферы отжига.

Перейдем к обсуждению экспериментальных результатов. Несовпадение экспериментального и расчетного значений положения максимума полной концентрации атомов эрбия ранее наблюдалось в [2,5] при имплантации ионов эрбия с энергией 5.25 МэВ ($x_{\text{tot}}^{\text{max}} = 1.8$ мкм и $R_p = 1.5$ мкм соответственно) и не нашло убедительного объяснения.

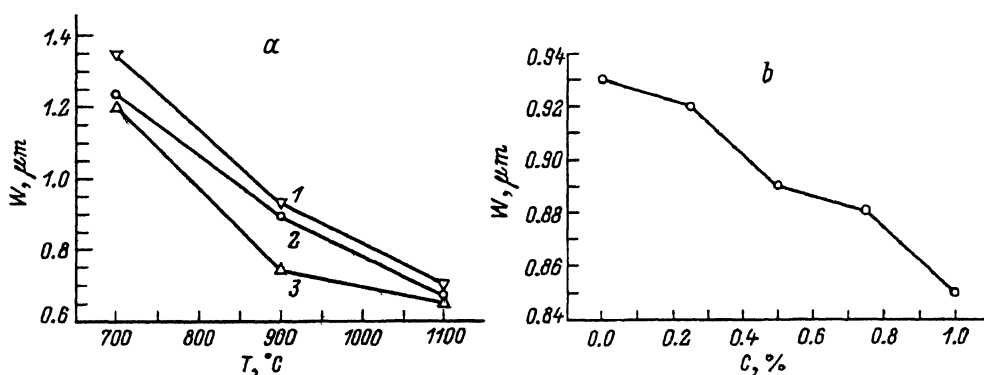


Рис. 4. Зависимости толщины n -слоя от температуры изохронного отжига (а) в течение 0.5 ч в кислороде (1), хлорсодержащей атмосфере (2) и аргоне (3) и от концентрации четыреххлористого углерода C (б) во время отжига при 900°C в течение 0.5 ч.

Обращает на себя внимание явная выраженная асимметрия распределения полной концентрации атомов эрбия с более плавно спадающей концентрацией на участке профиля, удаленном от поверхности. Прямое каналирование не может быть причиной асимметрии, поскольку угол разориентации подложки при имплантации (7°) превышает критический угол каналирования (примерно равный 2.3° для ионов эрбия с энергией 1 МэВ). Наблюдаемый характер асимметрии характерен для имплантации тяжелых ионов в легкую матрицу и обычно связывается с рассеянием атомов в прямом направлении и/или вторичным каналированием в кристаллической мишени [6]. Однако измеряемый профиль примеси эрбия не описывается распределением Пирсона с параметрами, приведенными в [4].

Отсутствие изменений в SIMS-профиле в результате постимплантационных отжигов структур, в которых концентрация имплантируемых ионов эрбия не превышала критической величины (зависящей от энергии ионов), наблюдалось в [7,8]. Отсутствие уширения концентрационного профиля в результате постимплантационных отжигов объясняется низкими значениями коэффициента диффузии примеси эрбия в кремнии [9]. Кроме того не исключено, что имплантируемый эрбий присутствует в кремнии не в виде изолированных атомов, а может образовывать кластеры, входить в состав комплексов точечных дефектов или захватываться более сложными структурными дефектами.

Наблюдавшиеся закономерности в изменении концентрационных профилей электронов в *n*-слое, степени активации эрбиевых атомов и толщины слоя можно объяснить с помощью следующей модели. Известно, что при отжиге возникающих в результате ионной имплантации нарушений генерируются собственные точечные дефекты (вакансии и кремниевые межузельные атомы). Концентрация последних уменьшается при увеличении времени отжига, а скорость спада их концентрации увеличивается с ростом температуры отжига. Неравновесные собственные точечные дефекты могут участвовать в образовании содержащих эрбий электрически активных центров или уходить на стоки. В качестве стока может выступать поверхность образца. Отсутствие каких-либо изменений в SIMS-профилях после отжига свидетельствует об отсутствии диффузии эрбиевых атомов на заметное расстояние. Можно предположить, что образование донорных центров связано с взаимодействием более подвижных собственных точечных дефектов с атомами эрбия или дефектами, содержащими атомы эрбия. При низких температурах отжига концентрация образующихся донорных центров невелика. По мере повышения температуры отжига, когда отжигается большая часть имплантационных нарушений, концентрация образующихся собственных точечных дефектов становится значительной, а их подвижности еще не высоки, наблюдается рост концентрации донорных центров. В наших экспериментальных условиях наибольшие концентрация и степень активации наблюдаются при 700°C . Температура, при которой достигаются максимальные концентрация и степень активации донорных центров, определяется как свойствами имплантационных дефектов, так и свойствами образующихся донорных центров. Дальнейшее увеличение температуры отжига практически не увеличивает концентрацию генерируемых собственных точечных дефектов, но увеличивает их коэффициенты диффузии. При этих условиях все

большая часть неравновесных собственных точечных дефектов успевает уходить на стоки. В результате наблюдается уменьшение максимальной концентрации доноров, сдвиг максимума в глубину и уменьшение коэффициента активации.

Расположение максимумов концентрации донорных центров на большей глубине, чем глубина максимума полной концентрации эрбия ($x_{\text{don}}^{\text{max}} > x_{\text{tot}}^{\text{max}}$), по-видимому, свидетельствует, что в наших экспериментальных условиях введенные имплантационные нарушения на глубине, меньшей чем $x_{\text{tot}}^{\text{max}}$, отжигаются не полностью. Более того, именно эти нарушения препятствуют образованию донорных центров со значительной концентрацией в области $x \leq x_{\text{tot}}^{\text{max}}$. Такое объяснение соответствует экспериментальным данным, приведенным в работах [1-3]. При имплантации ионов эрбия с небольшой дозой $(6 \div 16) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ и последующем отжиге имплантационные дефекты отжигаются полностью, положения максимумов полной концентрации атомов эрбия и донорных центров совпадают, $x_{\text{tot}}^{\text{max}} = x_{\text{don}}^{\text{max}}$ [1,2]. При увеличении дозы имплантации до значений $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и последующем отжиге положения максимумов не совпадают, $x_{\text{don}}^{\text{max}} > x_{\text{tot}}^{\text{max}}$ [3]. Электронно-микроскопические исследования этих структур показали, что в области $x \approx x_{\text{tot}}^{\text{max}}$ образуются преципитаты эрбия, которые, по мнению авторов [3], и препятствуют образованию донорных центров.

Увеличение толщины n -слоя от времени отжига при 700°C объясняется тем, что скорость отжига имплантационных дефектов и коэффициенты диффузии собственных точечных дефектов низки, поэтому в первом приближении можно считать, что концентрация неравновесных собственных точечных дефектов, участвующих в образовании донорных центров, увеличивается с ростом времени отжига. Уменьшение толщины n -слоя от времени отжига при 1200°C связано с большими значениями скорости отжига имплантационных дефектов и коэффициентов диффузии собственных точечных дефектов. При этом большая часть образующихся собственных точечных дефектов уходит на стоки, а концентрация собственных точечных дефектов, участвующих в формировании донорных центров, уменьшается при увеличении времени отжига. При 900°C на начальной стадии отжига ($t < 0.5 \text{ ч}$), когда отжигается большая часть имплантационных нарушений, генерируемые собственные точечные дефекты увеличивают концентрацию донорных центров и соответственно толщину n -слоя. При больших временах отжига ($t > 2 \text{ ч}$), когда большая часть генерируемых собственных точечных дефектов успевает уйти на стоки, уменьшается концентрация вводимых донорных центров и соответственно толщина n -слоя.

Предположение об участии неравновесных собственных точечных дефектов в формировании донорных центров хорошо коррелирует с данными, полученными при исследовании влияния условий формирования светоизлучающих структур на параметры процесса фотолюминесценции [5,10]. В этих работах было показано, что оптически активные центры, образующиеся в результате отжига при 700°C имплантированного эрбием кремния, представляют собой комплексы, в состав которых входят атомы эрбия и собственные точечные дефекты.

Наблюдавшиеся изменения толщины n -слоя в зависимости от атмосферы отжига связаны с появлением дополнительных собственных точечных дефектов, образующихся в результате квазихимических ре-

акции на поверхности образцов во время отжига. Тип и концентрация неравновесных собственных точечных дефектов определяются составом атмосферы отжига. Из экспериментов по влиянию атмосферы отжига на образование/подавление окислительных дефектов упаковки и диффузию легирующих примесей в кремнии надежно установлено, что при отжиге в среде кислорода происходит пересыщение кремния собственными межузельными атомами, а в среде аргона — вакансиями [11]. Отжиг в хлорсодержащей атмосфере позволяет управлять типом и концентрацией избыточных собственных точечных дефектов [12]. Наблюдавшееся уменьшение толщины n -слоя после отжига в аргоне по сравнению с отжигом в кислороде (рис. 4, *a*) и при увеличении концентрации хлорсодержащего компонента в газовой смеси (рис. 4, *b*) позволяет считать, что генерируемые межузельные атомы кремния участвуют в образовании донорных центров, контролирующих толщину n -слоя.

Разный характер зависимостей коэффициента активации и толщины n -слоя от температуры, времени и атмосферы постимплантационного отжига свидетельствует о том, что изменение этих параметров контролируется донорными центрами разных типов. Образование нескольких типов донорных центров после имплантации эрбия и последующего отжига при 900°C наблюдалось в [1,2].

Отсутствие слоя n -типа проводимости после имплантации и отжига при 1250°C в течение 2 ч, по-видимому, связано с переходом атомов эрбия в более равновесную узельную конфигурацию. В этом положении эрбий проявляет акцепторные свойства, характерные для элементов III группы Периодической таблицы элементов [13].

Таким образом, изучено влияние температуры, времени и атмосферы отжига на образование донорных центров в имплантированном эрбием кремнии. Полученные результаты свидетельствуют об участии в формировании донорных центров неравновесных собственных точечных дефектов, образующихся вследствие как отжига имплантационных нарушений в имплантированном слое, так и протекания квазихимических реакций на поверхности кремния.

Авторы благодарны Е.О. Паршину и М.И. Маковийчуку за проведение имплантации.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 95-02-04163-а) и Международным научно-техническим центром (грант № 168-95).

Список литературы

- [1] F. Widdershoven, J.P.M. Naus. Mater. Sci. Eng. B, 4; 71 (1989).
- [2] J.L. Benton, J. Michel, L.C. Kimerling, D.S. Jacobson, Y.-H. Xie, D.S. Eaglesham, E.A. Fitzgerald, J.M. Poate. J. Appl. Phys., 70, 2667 (1991).
- [3] F. Priolo, S. Coffa, G. Franzo, C. Spinella, A. Carnera, V. Bellani. J. Appl. Phys., 74, 4936 (1993).
- [4] А.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М. Темкин. *Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей* (Минск, Изд-во БГУ, 1980).
- [5] J. Michel, J.L. Benton, R.F. Ferrante, D.S. Jacobson, D.S. Eaglesham, E.A. Fitzgerald, Y.-H. Xie, J.M. Poate, L.C. Kimerling. J. Appl. Phys., 70, 2672 (1991).
- [6] *Технология СВИС*, под ред. Ю.Д. Чистякова (М., Мир, 1986) кн. 1, 2.

- [7] F.Y.G. Ren, J. Michel, Q. Sun-Paduan, B. Zheng, H. Kitagawa, D.S. Jacobson, J.M. Poate, L.C. Kimerling. *MRS Symp. Proc.*, **301**, 87 (1993).
- [8] D. Moutonnet, H.L. Haridon, P.N. Favennec, M. Salvi, M. Gauneau, F. Arnaud, D. Avitaya, J. Chroboczek. *Mater. Sci. Eng. B*, **4**, 75 (1989).
- [9] Н.А. Соболев. *ФТП*, **29**, 1153 (1995).
- [10] Н.А. Соболев, М.С. Бреслер, О.Б. Гусев, Е.И. Шек, М.И. Маковийчук, Е.О. Паршин. *ФТП*, **28**, 1995 (1994).
- [11] P.M. Fahey, P.B. Griffin, J.D. Plummer. *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 289 (1989).
- [12] A.I. Kurbakov, N.A. Sobolev. *Mater. Sci. Eng., B*, **22**, 149 (1994).
- [13] О.В. Александров, В.В. Емцев, Д.С. Полоскин, Н.А. Соболев, Е.И. Шек. *ФТП*, **28**, 2045 (1994).

Редактор Л.В. Шаронова

Formation of donor centers during annealing of erbium-implanted silicon

O.V. Alexandrov, N.A. Sobolev, E.I. Shek, A.V. Merkulov*

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

*Stock Company "Svetlana-Semiconductor", St.Petersburg, Russia

Effect of temperature, time and atmosphere of annealing on electrical properties of erbium-implanted silicon has been studied. Erbium ions were implanted with 1 MeV energy and dose of $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Experimentally obtained dependences of the concentration of donor centers, the activation coefficient, and the n -layer thickness on the annealing conditions show that alongside with erbium atoms intrinsic point defects participate in the formation of the donor centers.