

05;06;12

Дефекты и дефектообразование в окисном слое ионно-имплантированных структур кремний–диоксид кремния

© А.П. Барабан, Л.В. Милоглядова

Санкт-Петербургский государственный университет, Научно-исследовательский институт физики, 198904 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 18 января 2001 г. В окончательной редакции 9 октября 2001 г.)

Совместно методами электролюминесценции и методами, основанными на измерении высокочастотных вольт-фарадных характеристик, исследовались структуры Si-SiO₂, полученные термическим окислением кремния КЭФ-5 (100) во влажном кислороде при температуре 950°C (толщина окисного слоя 250 nm), имплантированные ионами аргона с энергией 130 keV и дозами 10^{13} – $3.2 \cdot 10^{17}$ cm⁻². Установлена связь природы, свойств и механизмов формирования дефектов, образующихся в окисном слое имплантированных структур. На основании этого предложена модель дефектообразования в результате имплантации ионов Ag в структуры Si-SiO₂.

Структуры Si-SiO₂ являются основой элементной базы современной микро- и твердотельной электроники. Изучение их свойств представляет большой научный и практический интерес. Эффекты, связанные с радиационным воздействием на них, изучаются на протяжении многих лет и с различными целями. Один из методов радиационного воздействия — метод ионной имплантации (ИИ). С помощью ИИ, изменяя параметры облучения и облучаемых объектов, в структурах Si-SiO₂ можно создавать локальные области с заранее заданными свойствами, что находит широкое применение в различных областях науки и техники. С другой стороны, образование электрически активных дефектов в структурах Si-SiO₂ вследствие ИИ приводит к нежелательному изменению в работе приборов и схем, созданных на основе данных структур. В связи с этим изучение влияния ИИ на структуры Si-SiO₂ представляет интерес в плане прогнозирования поведения приборов и схем в условиях облучения. Несмотря на многочисленные исследования в данной области, остаются нерешенными вопросы о свойствах и природе образующихся в таких структурах дефектов и механизмах их формирования.

Цель данной работы заключалась в установлении связи природы, свойств и механизмов формирования дефектов, образующихся в окисном слое структур Si-SiO₂ в результате имплантации в окисный слой ионов Ag.

В работе исследовались структуры Si-SiO₂, полученные термическим окислением кремния КЭФ-5 (100) во влажном кислороде при температуре 950°C. Толщина окисного слоя составляла 250 nm. Имплантировались ионы аргона с дозами $D = 10^{13}$ – $3.2 \cdot 10^{17}$ cm⁻² на установке Eaton Nova 4206 при охлаждении и низкой плотности пучка во избежание сильного нагрева мишени. Энергия ионов выбиралась таким образом, чтобы обеспечить положение максимума распределения имплантированных ионов посередине окисного слоя и составляла 130 keV. Быстрый термический отжиг (БТО) при температурах 500, 700 и 900°C осуществлялся путем засветки галогенной лампой в атмосфере азо-

та в течение 10 s. Последующее воздействие электрическим полем осуществлялось при напряжениях, не вызывающих деструктирующего пробоя окисного слоя исследуемых структур. Облучение из области ближнего ультрафиолета (БУФ) ($h\nu = 4$ – 6 eV) осуществлялось засветкой ртутной лампой ДРЛ-250.

Для решения поставленной задачи в данной работе использовали метод электролюминесценции (ЭЛ) (измерения проводились в спектральном диапазоне 250–800 nm) [1,2], и электрофизические методы диагностики, основанные на измерении высокочастотных (ВЧ) вольт-фарадных характеристик (ВФХ), в частности метод послыонного профилирования [1,3–6]. Все измерения выполнялись при температуре 293 K в системе электролит–диэлектрик–полупроводник [1].

В спектре ЭЛ неимплантированных структур Si-SiO₂, полученных при различных способах окисления Si, ранее было установлено наличие характеристических полос излучения с энергиями 1.9, 2.3, 2.7, 3.3, 3.8 и 4.6 eV, которые связаны с наличием различных дефектов в окисном слое и в области межфазовой границы (МФГ) Si/SiO₂ [1]. Полоса ЭЛ 1.9 eV возбуждалась термолизованными электронами, другие полосы ЭЛ — электронами, разогретыми электрическим полем в окисном слое (в частности, полоса ЭЛ 2.7 eV возбуждалась в полях, больших или равных критическому полю E^* , в котором начинается процесс ударной ионизации матрицы SiO₂) [1].

Спектры ЭЛ исследуемых ионно-имплантированных структур были сходны по форме со спектрами исходных необлученных структур Si-SiO₂ и содержали три явно выраженные полосы ЭЛ: 1.9 eV (650 nm), 2.7 eV (460 nm) и 4.4 eV (280 nm) (рис. 1) [2]. Полосы ЭЛ 1.9 и 2.7 eV имели то же энергетическое расположение и описывались теми же гауссианами (0.12 ± 0.05 и 0.35 ± 0.05 eV соответственно), что и в исходных структурах. Но в отличие от исходных необлученных структур полоса ЭЛ 2.7 eV возбуждалась в полях, меньших E^* , и ее интенсивность была значительно больше, чем в спек-

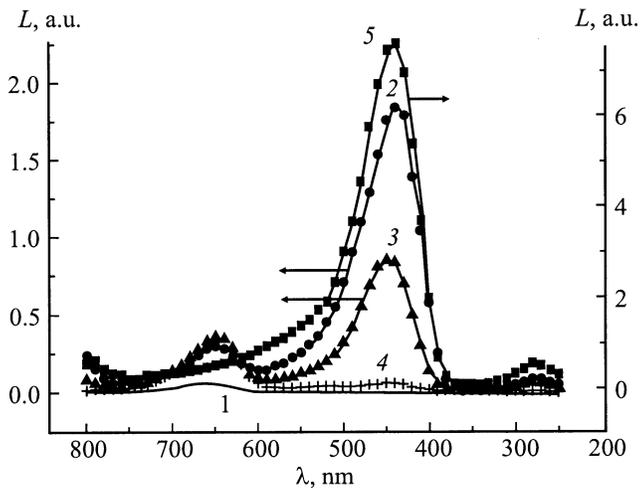


Рис. 1. Спектры ЭЛ структур, имплантированных ионами Ag. 1 — исходные не имплантированные структуры; 2–5 — имплантированные: $D = 10^{13}$ (2), 10^{14} (3), 10^{16} (4), $3.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (5).

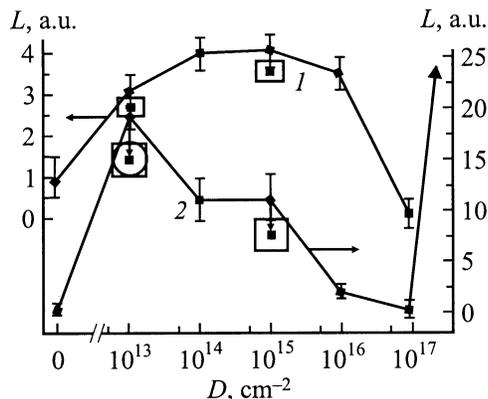


Рис. 2. Зависимости интенсивностей полос ЭЛ в спектрах ионно-имплантированных структур от дозы имплантации. Полоса ЭЛ, eV: 1 — 1.9, 2 — 2.7. \square — БУФ облучение, \circ — БУФ облучение с приложенным электрическим полем.

трах неимплантированных структур. В ультрафиолетовой области спектра ЭЛ наблюдалась одна отчетливо выраженная полоса излучения с энергией 4.4 eV, хорошо аппроксимируемая гауссовым распределением со среднеквадратичной дисперсией $0.4 \pm 0.1 \text{ eV}$.

Было установлено, что интенсивность полосы ЭЛ 1.9 eV увеличивалась при увеличении дозы имплантации до 10^{14} cm^{-2} , оставалась неизменной при дозе 10^{15} cm^{-2} , и уменьшалась при дальнейшем увеличении дозы имплантации (рис. 2). Полоса ЭЛ 2.7 eV появлялась в спектрах имплантированных структур, начиная с дозы 10^{13} cm^{-2} . Дальнейшее увеличение дозы имплантации до 10^{17} cm^{-2} приводило к уменьшению интенсивности этой полосы излучения, которое сменялось ее резким увеличением при переходе к дозе $3.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (рис. 2). Зависимость интенсивности полосы ЭЛ 4.4 eV от дозы

имплантации была полностью аналогична зависимости интенсивности полосы ЭЛ 2.7 eV. При этом отношение интенсивностей полос излучения 2.7 и 4.4 eV во всех случаях было неизменным.

Для определения областей локализации центров свечения были использованы зависимости интенсивностей полос ЭЛ 1.9, 2.7 и 4.4 eV от толщины окисного слоя при его послойном травлении. Было установлено, что центры свечения 1.9 eV, как и в случае неимплантированных структур, локализованы во внешней части окисных слоев. Увеличение дозы имплантации приводит к расширению области их локализации. Центры свечения, ответственные за полосы ЭЛ 2.7 и 4.4 eV, расположены в основном в области 30–140 nm от МФГ Si/SiO₂. Увеличение дозы имплантации приводит к уширению распределения центров свечения и смещению его максимума ближе к границе с кремнием.

БТО при увеличении температуры отжига, БУФ облучение (с отрицательным смещением на полевом электроде, препятствующим инжекции электронов из Si в SiO₂, и без него) и полевое воздействие приводили к уменьшению интенсивностей всех наблюдаемых полос ЭЛ.

На основании результатов измерений методами ВФХ установлено, что ИИ приводила к увеличению плотности поверхностных состояний (ПС) на МФГ Si/SiO₂ и изменению зарядового состояния окисла [3]. Из результатов анализа зависимостей $-V_{fb}(d_{ox})$ (рис. 3) были определены величины истинных зарядов, образующихся в окисном слое структур Si-SiO₂ в результате ИИ, и значения их центроидов [4–6]. ИИ с увеличением дозы имплантации приводила к увеличению отрицательного заряда во внешнем слое SiO₂. ИИ ($D = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)

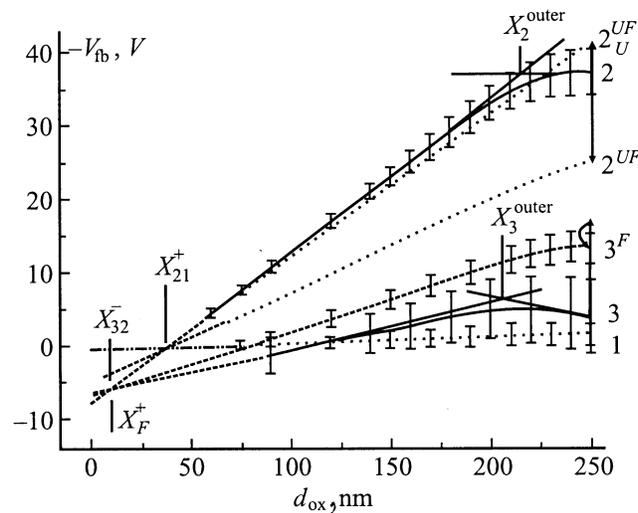


Рис. 3. Зависимости потенциала плоских зон от толщины окисного слоя исходных (1) и имплантированных (2, 3) структур. $D, \text{ cm}^{-2}$: 2 — 10^{13} , 3 — 10^{14} , 2^{UF} — после БУФ облучения в течение 10 s, 2^{UF} — после БУФ облучения при отрицательном смещении на полевом электроде, 3^F — после полевого воздействия.

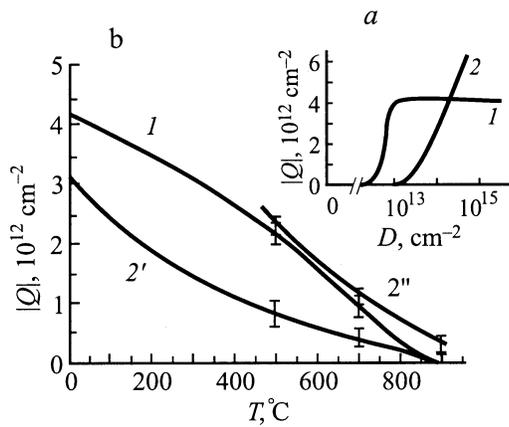


Рис. 4. Зависимости величин зарядов, образующихся в результате ионной имплантации в окисном слое структур Si-SiO₂ вблизи границы с Si, от дозы имплантации (а) и температуры БТО (b). 1 — положительный заряд, 2 — отрицательный заряд. D, cm^{-2} : 2' — 10^{14} , 2'' — 10^{15} .

приводила к образованию положительного заряда (с центроидом $X_{21} = 35 \pm 10 \text{ nm}$, отсчитанным от МФГ Si/SiO₂), величина которого не изменялась при увеличении дозы имплантации (рис. 3, 4) [4,5]. Начиная с $D = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, в окисном слое данных структур помимо положительного образовывался отрицательный заряд (с центроидом $X_{32} = 8 \pm 7 \text{ nm}$), величина которого увеличивалась при дальнейшем увеличении дозы имплантации (рис. 3, 4) [4,6]. БТО при увеличении температуры приводил к монотонному уменьшению величин данных зарядов (рис. 4) и плотности ПС. При этом значения центроидов положительного заряда и отрицательного во внешнем слое SiO₂ оставались неизменными, в то время как значение центроида отрицательного заряда вблизи МФГ Si/SiO₂ увеличивалось (оставаясь меньше центроида положительного заряда).

Полевое воздействие на неимплантированные структуры Si-SiO₂ и имплантированные при $D = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ не приводило к заметному изменению зарядового состояния окисла. Полевое воздействие на структуры, имплантированные начиная с $D = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, приводило к образованию в SiO₂ вблизи границы с Si значительного положительного заряда. Центроид такого положительного заряда во всех случаях совпадал с центроидом отрицательного заряда, образующегося вследствие ИИ вблизи МФГ Si/SiO₂. При этом величина положительного заряда, образованного при полевом воздействии, линейно зависела от величины отрицательного, образованного при ИИ, при всех дозах имплантации и температурах БТО (рис. 5) [6]. С ростом дозы имплантации увеличивалась плотность электронных ловушек во внешнем слое SiO₂ заполняемых в электрическом поле.

БУФ облучение ионно-имплантированных структур Si-SiO₂ приводило к формированию в SiO₂ отрицательного заряда (примерно в два раза больше положительного, образованного при ИИ [5]) с центроидом, совпадаю-

щим с центроидом положительного заряда (рис. 3). БУФ облучение при отрицательном смещении на полевом электроде, препятствующим инжекции электронов из Si в SiO₂, не приводило к изменению зарядового состояния имплантированных структур [5] (рис. 3). При БУФ облучении также происходило уменьшение величины отрицательного заряда и плотности электронных ловушек во внешней области SiO₂.

Совпадение центроида отрицательного заряда в SiO₂ вблизи МФГ с Si с центроидом положительного, накапливаемого в электрическом поле, и тот факт, что величина одного заряда линейно зависела от величины другого при всех дозах имплантации и температурах БТО (рис. 5), позволили прийти к заключению, что центры, ответственные за данный отрицательный заряд, являются дырочными ловушками, заполняемыми в электрическом поле за счет инжекции в SiO₂ дырок из Si.

Совпадение центроида положительного заряда в SiO₂, образованного вследствие ИИ, с центроидом отрицательного заряда, образующегося при БУФ облучении, и тот факт, что величина такого отрицательного заряда примерно вдвое превышала величину положительного заряда, свидетельствует о том, что за оба эти заряда ответственны одни и те же амфотерные центры.

Ранее была установлена связь полосы ЭЛ 1.9 eV, отрицательно заряженных центров и электронных ловушек во внешнем окисном слое с наличием в SiO₂ водородосодержащих комплексов (в частности, силанольных групп) [1] (рис. 6). Нами установлено, что ИИ приводит к изменению, а постимплантационные БТО, БУФ облучение и полевое воздействие - к уменьшению концентрации таких комплексов во внешнем слое SiO₂.

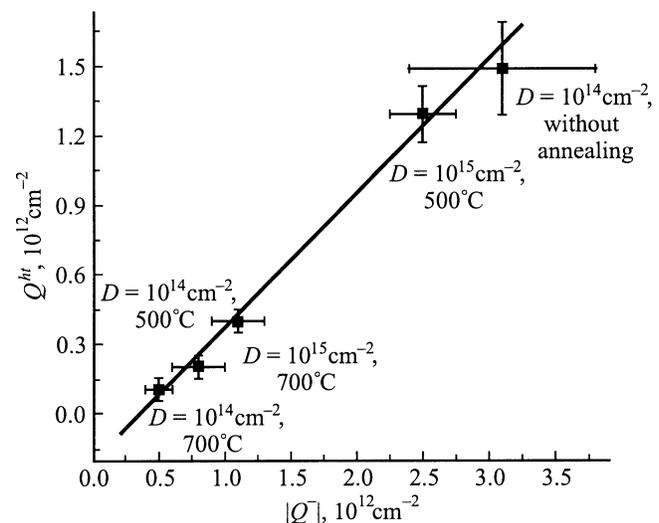


Рис. 5. Зависимость величины положительного заряда, образованного в окисном слое ионно-имплантированных структур Si-SiO₂ вблизи межфазовой границы с Si при воздействии электрического поля, от величины отрицательного заряда, образующегося в той же области окисного слоя структур в результате ионной имплантации.

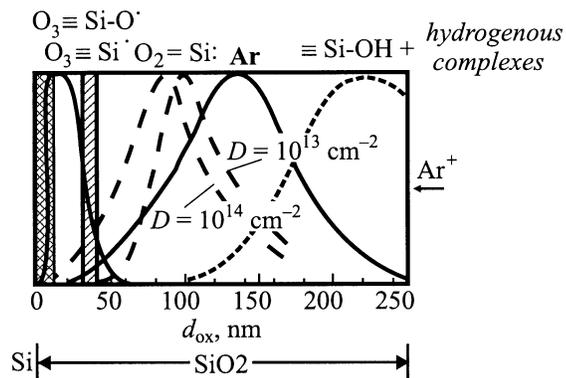


Рис. 6. Пространственное распределение дефектов, образующихся в окисном слое имплантированных ионами Ag структур Si-SiO₂.

На основании полученных нами результатов и анализа литературных данных [7], полагаем, что за полосы ЭЛ 2.7 и 4.4 eV ответственны дефекты типа двухкоординированного кислородом кремния ($O_2 = Si:$), которые возбуждаются горячими электронами с энергией ~ 5 eV [2]. ИИ приводит к образованию таких дефектов за счет разрыва при имплантации двух Si-O связей в одном кремниво-кислородном тетраэдре. Из вышесказанного следует, что центры свечения, ответственные за полосы ЭЛ 2.7 и 4.4 eV, в ионно-имплантированных структурах Si-SiO₂ большей частью сконцентрированы в SiO₂ на расстоянии 30–140 nm от границы с Si (рис. 6). С увеличением дозы имплантации ионов Ag содержание дефектов типа $O_2 = Si:$ в SiO₂ сначала увеличивается, затем уменьшается и вновь увеличивается, что связано со структурными перестройками в окисном слое. Установлено, что постимплантационные БТО, БУФ облучение и полевое воздействие приводят к уменьшению содержания центров свечения, ответственных за полосы ЭЛ 2.7 и 4.4 eV (за счет замыкания ненасыщенных связей кремния с соседними недокоординированными атомами Si, O или диффундирующего H, образующегося в окисном слое в процессе полевого воздействия вследствие диссоциации силанольных групп), либо к уменьшению вероятности разогрева электронов в SiO₂ до энергий, необходимых для возбуждения изучаемых центров свечения (за счет структурных перестроек окисного слоя).

Полученные результаты позволяют заключить, что ИИ приводила к существенным изменениям свойств структур Si-SiO₂ и эти изменения происходили вне области локализации имплантированного аргона. Диссипация энергии имплантированных ионов в твердом теле происходила в основном за счет взаимодействия ионов с атомной и электронной подсистемами облучаемого материала. Различный характер взаимодействия внедренных ионов аргона при торможении с атомной и электронной подсистемами SiO₂ приводил к тому, что взаимодействие с электронной подсистемой сопровождалось генерацией электронно-дырочных пар, с атомной

подсистемой — образованием структурных нарушений в матрице SiO₂. Помимо этого, непосредственно налетающими ионами или опосредовано возбужденной системой облучаемого материала отдельным атомам на поверхности SiO₂ передавалась энергия, достаточная для выхода их в окружающую среду. За счет этого происходило распыление внешнего слоя SiO₂, что проявлялось в заметном уменьшении толщины окисного слоя при имплантации в него ионов Ag с дозами $D \geq 10^{16}$ cm⁻². При данной энергии имплантации ($E = 130$ keV) во внешней части окисного слоя структур Si-SiO₂ процессы диссипации энергии определялись взаимодействием как с электронной, так и с атомной подсистемой. Нарушение внешнего окисного слоя в этом случае происходило таким образом, что увеличивалась концентрация водородсодержащих комплексов в этой области SiO₂. Это проявлялось в увеличении концентрации центров, ответственных за полосу ЭЛ 1.9 eV, отрицательно заряженных центров и электронных ловушек во внешнем слое SiO₂. Для объема окисного слоя наиболее вероятным каналом диссипации энергии внедренного аргона было взаимодействие с атомной подсистемой, результатом которого являлось наибольшее количество разорванных Si-O связей вблизи максимума распределения аргона и смещение атомов Si и O в глубь окисла (по оценочным расчетам, атомов O — на расстояние 80–170 nm, атомов Si — на расстояние 30–70 nm от максимума распределения Ag). При этом значительная часть атомов O достигала области коэзитоподобного окисла (более плотного, чем в объеме SiO₂, расположенного на расстоянии 0–10 nm от границы с Si [1]) и кремниевой подложки, торможение в которых препятствовало смещению атомов O на рассчитанные для SiO₂ расстояния. В результате этого в объеме окисного слоя структур Si-SiO₂ происходило формирование двух пространственно разделенных нестехиометрических областей SiO_x с $x > 2$ и $x < 2$. При этом область, обедненная кислородом ($x < 2$), расположена дальше от поверхности кремния вследствие меньших смещений атомов кремния по сравнению с атомами кислорода. Этот обедненный кислородом слой содержит дефекты типа двухкоординированного по кислороду атома кремния, ответственные за полосы свечения 2.7 и 4.4 eV. Следовательно, на основании ЭЛ исследований можем утверждать, что в процессе имплантации слой SiO_x с $x < 2$ формируется в SiO₂ на расстоянии примерно 30–140 nm от границы Si, а слой SiO_x с $x > 2$ — ближе к границе с Si.

Полагаем, что с образованием этих нестехиометрических областей и соответствующих им дефектов также связано появление электрически активных центров. Для области, обедненной кислородом, в которой расположен центроид положительного заряда, образованного вследствие ИИ, наиболее вероятно образование дефектов типа трехкоординированного по кислороду атома кремния ($Si_3 = Si^\bullet$) и/или типа кислородной вакансии [5] (рис. 6). Оба эти дефекта являются амфотерными центрами, которые перезаряжаются при БУФ облучении до

отрицательного состояния. Они могли быть образованы в результате ИИ как сразу в положительно заряженном состоянии, так и в нейтральном с последующим захватом на них дырок, генерируемых в результате взаимодействия ионов Ag с электронной подсистемой матрицы SiO₂. Отсутствие изменения зарядового состояния ионно-имплантированных структур при БУФ облучении с отрицательным смещением на полевом электроде указывало на то, что перезаряджение амфотерных центров при БУФ облучении до отрицательного состояния происходило за счет захвата на них оптически возбужденных из Si в зону проводимости SiO₂ электронов. Для области, обогащенной кислородом, в которой расположен центроид отрицательного заряда, образованного вследствие ИИ, наиболее вероятно образование дефектов типа немостикового атома кислорода ($O_3 \equiv Si-O^\bullet$) [6] (рис. 6). Они образовывались в SiO₂ в процессе и/или результате ИИ в отрицательно заряженном состоянии и могли выступать в качестве кулоновских дырочных ловушек, заполняемых при полевом воздействии и перезаряджались, таким образом, до нейтрального состояния. Центроид этих дефектов при увеличении температуры БТО сдвигался за счет несимметричного расширения области SiO_x с $x > 2$, связанного с существованием коэзитоподобной области SiO₂ вблизи МФГ с Si.

В результате ИИ, помимо образования дефектов в окисле, часть смещенных атомов матрицы SiO₂, достигая МФГ Si/SiO₂ и обладая при этом энергией, достаточной для разрыва непрочных связей [1], приводила к образованию структурных нарушений, дающих вклад в плотность ПС в запрещенной зоне Si на МФГ Si/SiO₂. Вклад в плотность ПС могли вносить также дефекты, образующиеся на МФГ Si/SiO₂ в результате процесса переключения разорванных в объеме SiO₂ связей и других, до конца не изученных механизмов эффекта дальнего действия.

Неизменность концентрации дефектов типа $Si_3 \equiv Si^\bullet$ (и/или кислородной вакансии), образование заметной концентрации дефектов типа $O_3 \equiv Si-O^\bullet$ вблизи МФГ с Si и уменьшение концентрации дефектов типа $O_2 = Si$: в окисном слое ионно-имплантированных структур Si-SiO₂ при переходе от дозы $D = 10^{13}$ к дозе 10^{14} cm^{-2} , по-видимому, связаны со структурной перестройкой в SiO₂ при дозе $D = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. При ИИ с $D = 3.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ в окисном слое происходила еще одна структурная перестройка, проявляющаяся в новом увеличении интенсивностей полос ЭЛ 2.7 и 4.4 eV, а следовательно, в увеличении концентрации дефектов типа $O_2 = Si$.

Природа и причины данных структурных перестроек на данном этапе исследований остаются невыясненными, на основании чего требуется проведение дальнейших исследований в этой области.

Список литературы

- [1] Барабан А.П., Булавинов В.В., Коноров П.П. Электроника слоев SiO₂ на кремнии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. 304 с.
- [2] Барабан А.П., Коноров П.П., Малявка Л.В. и др. // ЖТФ. 2000. Вып. 8. С. 87–90.
- [3] Барабан А.П., Малявка Л.В. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. Вып. 20. С. 26–31.
- [4] Барабан А.П., Кузнецова А.А., Малявка Л.В. и др. // Изв. вузов. Электроника. 1998. № 4. С. 17–20.
- [5] Барабан А.П., Малявка Л.В. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 4. С. 53–57.
- [6] Барабан А.П., Милоглядова Л.В., Тер-Нерсисянц В.И. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 3. С. 89–94.
- [7] Skuja L.N., Streletsky A.N., Pakovich A.B. // Sol. St. Commun. 1984. Vol. 50. N 12. P. 1069–1072.