

# Влияние высокодозной имплантации углерода на фазовый состав, морфологию и автоэмиссионные свойства кристаллов кремния

© Р.К. Яфаров

Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, 410019 Саратов, Россия

E-mail: pirpc@yandex.ru

(Получена 2 октября 2017 г. Принята к печати 18 октября 2017 г.)

Исследования высокодозной имплантации ионов углерода в отсутствие послеоперационного отжига показали существенную модификацию морфологии, фазового состава приповерхностных слоев и автоэмиссионных свойств пластин кремния. Обнаружены влияние типа электропроводности на эволюцию в зависимости от дозы облучения морфологии поверхностей кристаллов кремния и повышенное содержание алмазоподобных фаз в области микровыступов при максимальной дозе, которое не зависит от типа электропроводности. Показано, что высокодозная имплантация углерода в пластины кремния с предварительно структурированной поверхностью увеличивает максимальные плотности автоэмиссионных токов более двух порядков величины.

DOI: 10.21883/FTP.2018.09.46230.8691

## 1. Введение

В вакуумной микроэлектронике одним из наиболее привлекательных материалов для полевых источников электронов при создании активной элементной базы является кристаллический кремний. В первую очередь это обусловлено развитой технологической базой, а также обнаруженными люминесцентными свойствами нанокристаллического кремния, которые позволяют надеяться на создание в будущем сверхбыстродействующих радиационно стойких кремниевых интегральных схем с оптической связью.

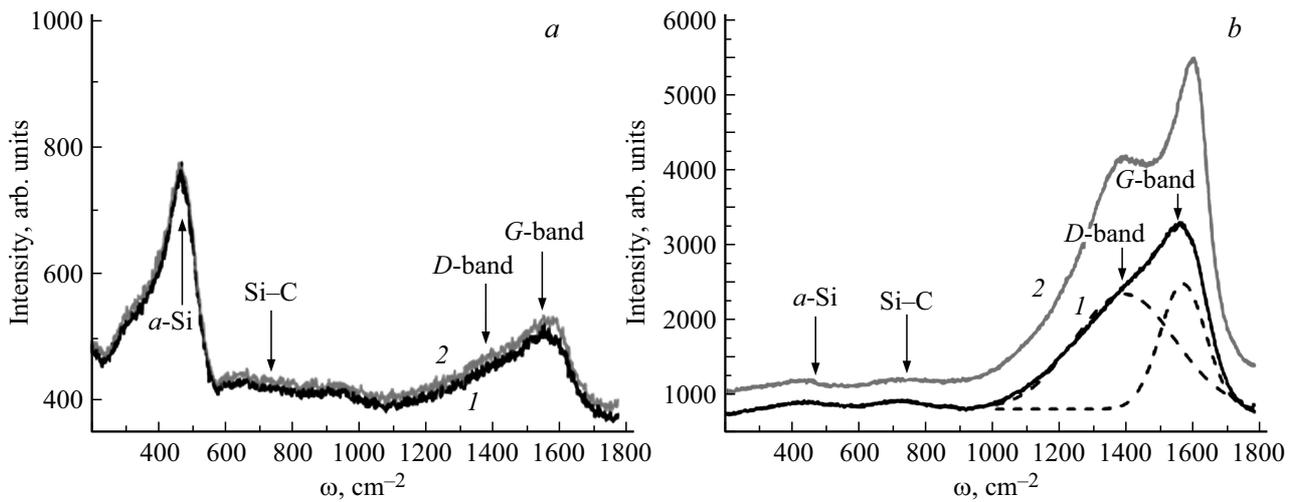
Недостатками полевых источников электронов на основе кремния являются высокая чувствительность к состоянию поверхности и низкие плотности автоэмиссионных токов, которые, как правило, находятся в интервале 50–150 мкА/см<sup>2</sup> [1,2]. Такие плотности токов удовлетворяют требованиям использования чисто кремниевых автоэмиссионных катодов в области FED (field emission displays — дисплеев с полевыми эмиттерами) [3]. Однако этого недостаточно для создания, например, вакуумных полевых транзисторов с высокой выходной мощностью.

Перспективным направлением исследований по созданию сильноточных полевых источников электронов является получение катодных матриц путем имплантации ионов углерода в кремниевые подложки [4]. Облучение ионами с энергиями, при которых модифицируются свойства подложки на разных глубинах, дает возможность гибко управлять распределением в ней фазовых составов и связанных с ними электрофизическими свойствами. Кроме того, выбор надлежащего вида ионов позволяет использовать дополнительный путь модификации, связанный с химическим взаимодействием между внедряемыми ионами и материалом эмиттера.

Цель работы — исследование влияния высокодозной ионно-лучевой обработки углеродом приповерхностных областей пластин Si(100) на их структурно-фазовый состав, морфологию и автоэмиссионные свойства.

## 2. Методика и результаты экспериментов

Имплантация ионов углерода проводилась на установке с импульсным источником ионов Радуга-3М при ускоряющем напряжении 80 кВ и дозах в диапазоне  $1 \cdot 10^{17} - 1 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup>. Использованы пластины кремния различных типов проводимости КЭС (0.01–0.02) и КДБ (0.01–0.02), а также КЭФ-4.5 и КДБ-7.5. Структурирование поверхностей кремния осуществлялось осаждением островковых углеродных масковых покрытий в микроволновой плазме паров этанола на кристаллы кремния с естественным оксидным покрытием с последующим высокоанизотропным плазмохимическим травлением в плазме хладона-14 по методике, изложенной в работе [5]. Для анализа морфологии и фазового состава ионно-имплантированных кремниевых пластин были использованы методы атомно-силовой и конфокальной рамановской микроскопии/спектроскопии. Конфокальная рамановская микроскопия/спектроскопия реализована на базе зондовой нанолaborатории НТ-МДТ Интегра Спектра. Рамановские спектры регистрировались в диапазоне частот 150–3000 см<sup>-1</sup> с разрешением 1.7 см<sup>-1</sup> с помощью охлаждаемой ПЗС-камеры при возбуждении твердотельным лазером ( $\lambda = 473$  нм). Излучение фокусировалось 100× объективом с числовой апертурой NA = 0.95, что обеспечивало размер лазерного пятна ~ 0.6 мкм при данной длине волны, обеспечивающей достаточную степень локальности при исследовании особенностей рельефа поверхности. В качестве зонда сканирующего атомно-силового микроскопа (АСМ) P4-SPM-MDT использовались стандартные кремниевые кантилеверы CSG10 пирамидальной формы с радиусом закругления 10 нм и жесткостью 0.1 Н/м. Исследования автоэмиссионных свойств осуществлялись в условиях высокого вакуума (10<sup>-6</sup> Па) на диодной структуре, способной изменять расстояние между электродами с точностью до 1 мкм. Диаметр рабочей поверхности ано-



**Рис. 1.** Спектры рамановского рассеяния образцов кремния, облученных ионами  $C^+$  с дозами  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (a) и  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (b) при 80 кВ. Различные кривые соответствуют разным точкам поверхности: 1 — вне выступа, 2 — в выступе. Штриховыми линиями показано разложение одного экспериментального спектра на гауссовы линии.

да, изготовленного из углеродного материала МПГ-6, составлял 3 мм.

На рис. 1 приведены спектры рамановского рассеяния образцов кремния, облученных ионами  $C^+$  с дозами  $5 \cdot 10^{17}$  и  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  при 80 кВ. Видно, что облучение, как и следовало ожидать, приводит к аморфизации приповерхностного слоя кремния (появляются полосы рассеяния, связанные с наличием аморфного слоя Si). Наличие имплантированного углерода проявляется в виде широких полос при  $1350$  и  $1585 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых возрастает с увеличением дозы  $C^+$ . Положение линий хорошо совпадает с положением известных полос G и D рамановского рассеяния на  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связях в аморфном углероде [6]. Часть атомов углерода связывается с кремнием и дает широкую полосу рассеяния при  $740 \text{ см}^{-1}$ , параметры которой несущественно зависят от дозы  $C^+$ . С увеличением дозы имплантированных ионов уменьшается доля аморфного кремния и увеличивается доля углеродных фаз. Изменения углеродосодержащего фазового состава более интенсивно происходят в выступах на поверхности кремния.

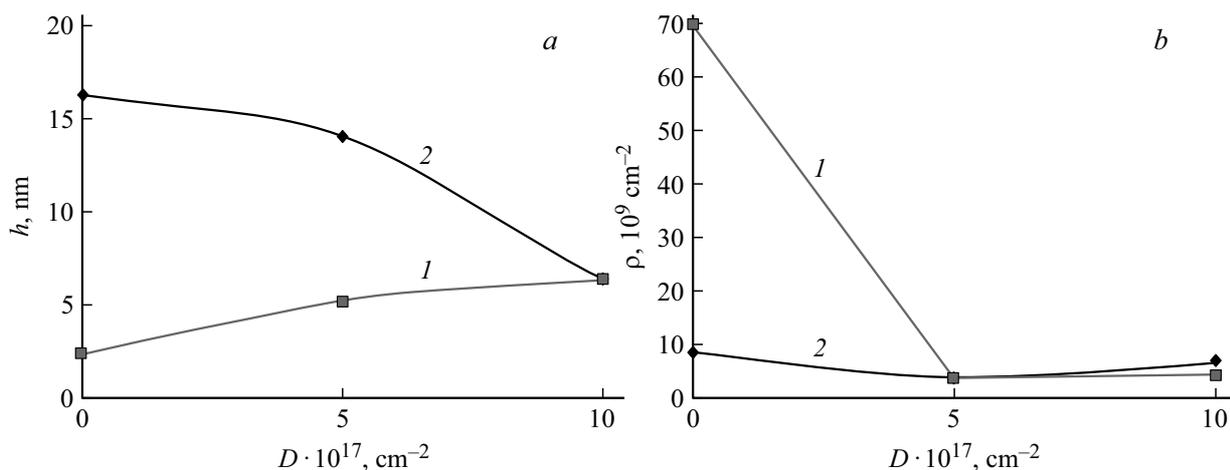
Для получения количественной зависимости соотношения  $sp^3$ - и  $sp^2$ -связей от дозы углерода проведено разложение „углеродной“ полосы рамановского рассеяния

на гауссовы компоненты, соответствующие полосам G и D. Соотношение интенсивностей полос G и D, которые дают представление об относительном содержании алмазоподобной и графитовой фаз, определялось исходя из соотношения их интегральных интенсивностей. Результаты представлены в таблице. Видно, что соотношение алмазоподобной и графитовой фаз, образующихся в приповерхностной области кристаллического кремния, зависит как от дозы облучения, так и от морфологических характеристик поверхности. С увеличением дозы наблюдается тенденция относительного роста D-линии рамановского рассеяния, обусловленная образованием фазы алмазоподобного углерода. Особенно сильные изменения происходят в выступах на поверхности кремния, где доля алмазоподобной фазы увеличивается по сравнению с плоской поверхностью на величину порядка 20%. Для ровных участков имплантированной поверхности кремния четкой зависимости в изменении соотношения линий D и G от дозы не просматривается (доля алмазоподобной фазы вне микровыступов составляет 60–63%).

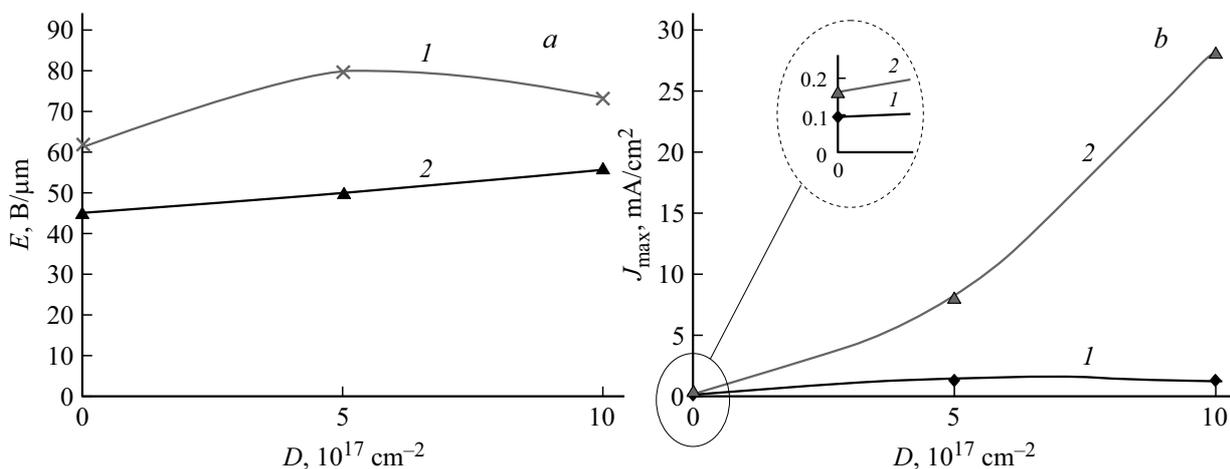
На рис. 2–5 приведены зависимости от дозы облучения ионами углерода с энергией 80 кэВ морфологических и автоэмиссионных характеристик, полученных в

Относительный вклад полос G и D в спектрах рамановского рассеяния в диапазоне  $1000\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$  образцов кремния, облученных ионами  $C^+$  с разными дозами

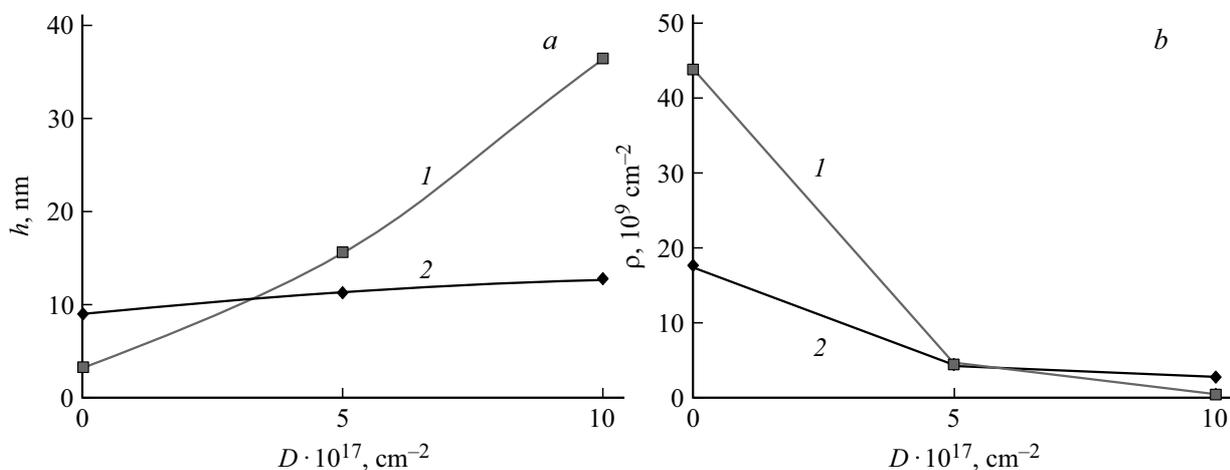
Доза $C^+$ , $\text{см}^{-2}$	Область анализа	Относительный вклад G-полосы, %	Относительный вклад D-полосы, %
$5 \cdot 10^{17}$	Вне выступа	39	62
	В выступе	40	60
$1 \cdot 10^{18}$	Вне выступа	37–38	62–63
	В выступе	18–19	81–82



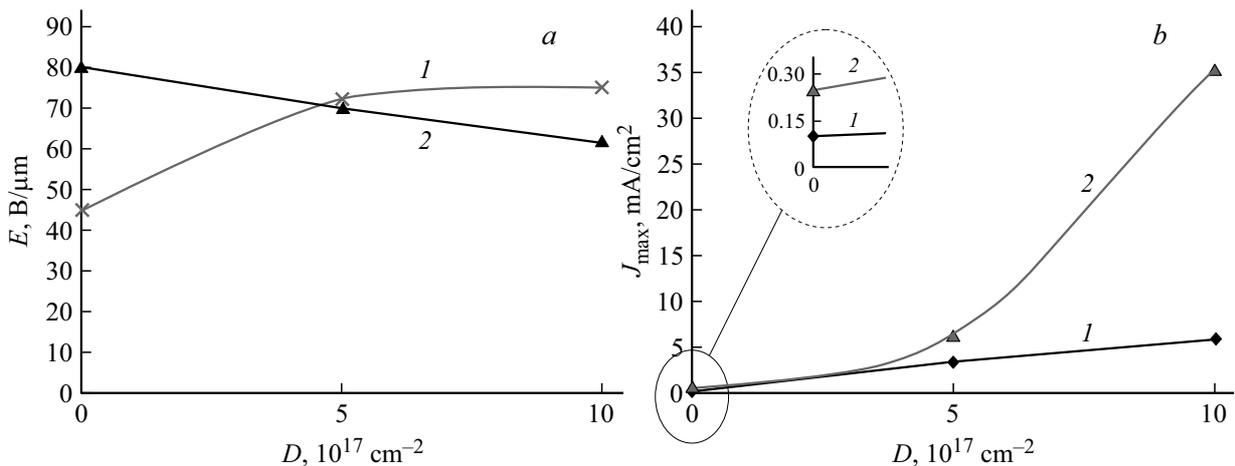
**Рис. 2.** Зависимости от дозы облучения высот (а) и плотностей выступов (б) на исходных (1) и поверхностно структурированных (2) пластинах кремния (100) *p*-типа.



**Рис. 3.** Зависимости от дозы облучения ионами углерода порогов (а) и максимальных плотностей токов (б) полевой эмиссии электронов на исходных („гладких“) (1) и поверхностно структурированных (2) пластинах кремния (100) *p*-типа. На вставке приведены значения максимальных плотностей автоэмиссионных токов в отсутствие имплантации углерода.



**Рис. 4.** Зависимости от дозы облучения ионами углерода высот (а) и плотностей выступов (б) на исходных (1) и поверхностно структурированных (2) пластинах кремния (100) *n*-типа.



**Рис. 5.** Зависимости от дозы облучения ионами углерода порогов (а) и максимальных плотностей токов (б) полевой эмиссии электронов на гладких (1) и поверхностно структурированных (2) пластинах кремния (100)  $n$ -типа. На вставке приведены значения максимальных плотностей автоэмиссионных токов в отсутствие имплантации углерода.

непрерывном режиме измерения, на „гладких“ и предварительно поверхностно структурированных пластинах КЭС (0.01–0.02) и КДБ (0.01–0.02). На рис. 2, а видно, что с увеличением дозы облучения на первоначально гладких пластинах кремния  $p$ -типа высоты выступов увеличиваются, в то время как на предварительно структурированных поверхностях они быстро уменьшаются. При дозе облучения  $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  параметры морфологии пластин с первоначально структурированными и „гладкими“ поверхностями становятся практически одинаковыми.

Для пластин кремния  $n$ -типа характер влияния ионного облучения на морфологию поверхностей существенно иной. Из рис. 4, а видно, что для пластин с неструктурированной поверхностью при увеличении дозы облучения высоты выступов, так же как для пластин кремния  $p$ -типа, увеличиваются. Однако для кремния  $n$ -типа увеличение в несколько раз больше. С увеличением дозы облучения высоты выступов на предварительно структурированной поверхности кристаллов кремния  $n$ -типа практически не изменяются, в то время как на пластинах  $p$ -типа они быстро уменьшались.

Порог напряженности поля автоэмиссии на предварительно структурированных поверхностях кремния  $p$ -типа с увеличением дозы облучения слабо увеличивается, и для всех доз облучения он меньше по сравнению с эмиссией с изначально „гладких“ пластин (рис. 3, а). Для пластин кремния  $n$ -типа, напротив, с увеличением дозы облучения он достаточно быстро уменьшается (рис. 5, а).

Характер зависимостей максимальных плотностей автоэмиссионных токов и плотностей выступов на гладких и поверхностно структурированных пластинах кремния (100) обоих типов проводимостей от дозы облучения имеет одинаковый вид. Одинаковая высокодозная ионная имплантация углерода в пластины кремния

обоих типов проводимостей с предварительно структурированными поверхностями хотя и приводит к практически одинаковым морфологическим характеристикам поверхностей ( $h \approx 7\text{--}10 \text{ nm}$ ,  $\rho \approx (3\text{--}5) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ), но для пластин кремния  $n$ -типа она оказывается более эффективной. При дозе облучения  $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  для пластин кремния  $n$ -типа максимальные плотности автоэмиссионных токов на 25–30% больше, чем для пластин  $p$ -типа.

### 3. Обсуждение результатов

Расчет профилей распределения и концентрации ионов (и дефектов) при облучении пластин кремния с плоской поверхностью показывает, что имплантированные ионы при выбранных режимах имплантации (без учета возможного перераспределения) должны быть сосредоточены в приповерхностном слое глубиной  $\sim 400 \text{ nm}$  [7]. При крайних дозах  $1 \cdot 10^{17}$  и  $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  в максимуме профиля без учета распыления достигаются концентрации атомов углерода  $\sim 6.4 \cdot 10^{21}$  и  $\sim 6.4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  соответственно. Такие концентрации внедренной примеси могут быть достаточны для формирования в кремнии углеродных нанофаз, в том числе стехиометрического карбида кремния SiC [8] (концентрация атомов в кристалле Si составляет  $5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ). Сделанные оценки при выборе доз облучения пластин кремния согласуются с полученными экспериментальными результатами. Они свидетельствуют о том, что фазовый состав имплантированных  $\text{C}^+$  слоев кремния, как и следовало ожидать, не зависит от типа электропроводности полупроводника и включает 4 аморфные фазы: кремний  $a\text{-Si}$  (полоса рассеяния с максимумом при  $480 \text{ cm}^{-1}$ ), карбид кремния (полоса рассеяния при  $740 \text{ cm}^{-1}$ ), алмазоподобный ( $D$ -полоса при  $1585 \text{ cm}^{-1}$  рамановского рассеяния на  $sp^3$ -связях в  $a\text{-C}$ ) и графитопо-

добный углерод ( $G$ -полоса при  $1350 \text{ см}^{-1}$  рамановского рассеяния на  $sp^2$ -связях в  $a$ -C). Пик, связанный с SiC, существенно ниже пиков от углеродных фаз. Заметное количество этой фазы появляется при дозе  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , а при увеличении дозы до  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  ее относительный вклад падает. Последнее можно интерпретировать как частичный распад SiC. Наиболее значимым результатом является возрастание доли алмазоподобной фазы в кремниевых микровыступах при дозе  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ , которое составляет более 80%. При этом происходит усиление интенсивности линий  $D$  и  $G$ , которое свидетельствует об упорядочении структур соответствующих фаз.

Причиной преимущественного формирования наноалмазных фаз в микровыступах при высокодозной ионной имплантации углерода, согласно современным представлениям, является неустойчивость плоского аморфизованного поверхностного слоя кремния в условиях интенсивного ионного воздействия [9]. Минимизация свободной поверхностной энергии системы приводит к увеличению относительного количества алмазоподобной фазы, величина поверхностной энергии которой выше, чем графитовой. Этому способствуют уменьшение теплопроводов и возникающие из-за градиента температуры термомеханические напряжения в выступах по сравнению с плоской поверхностью. В результате увеличивается максимальная температура в локальных термических пиках, возникающих в треках имплантированных ионов углерода. Оба этих фактора способствуют образованию алмазоподобной фазы [10].

Наблюдаемая на рис. 2 и 4 эволюция морфологий поверхностей пластин кремния в зависимости от дозы внедренных ионов углерода соответствует представлениям, согласно которым процессы образования рельефов при ионном облучении интерпретируются не как развитие первоначальных морфологий вследствие распыления поверхностных атомов, а как результат процессов самоорганизации в обеспечении минимума свободной поверхностной энергии [9]. Такие характеристики морфологии связаны с параметрами ионного облучения и составом образующихся поверхностных фаз. Вследствие этого, например, при больших дозах облучения поверхностные плотности и высоты выступов, образовавшихся на пластинах  $p$ -типа с различной исходной морфологией, становятся практически одинаковыми.

Различие в характерах изменения параметров морфологии в зависимости от дозы облучения ионами  $C^+$  для пластин кремния с различным типом проводимости, вероятнее всего, обусловлено влиянием примеси, определяющей тип электропроводности полупроводника. При одинаковых кинетической энергии, дозе и плотности тока бомбардирующих подложку ионов углерода из-за более низкого коэффициента распыления атомов фосфора, связанного с большим различием их масс, а также лучшей нейтрализацией в электронном полупроводнике внедренных положительных ионов углерода, образующиеся выступы на кремнии  $n$ -типа больше, чем

при распылении кремния  $p$ -типа. В последнем случае коэффициент аккомодации, характеризующий эффективность передачи энергии от иона углерода атомам бора, имеющим массу близкую к массе атомов углерода, близок к единице. Результатом этого является более равномерное распыление неструктурированной поверхности кремния и ускоренное распыление вершин выступов в случае предварительно структурированной поверхности (рис. 4,  $a$ ).

В отсутствие ионного облучения более низкий порог начала автоэмиссии для предварительно структурированной поверхности пластин кремния  $p$ -типа обусловлен, согласно представлениям Фаулера и Нордгейма, большим коэффициентом усиления поля, который реализуется на больших по высоте выступах (см. рис. 3,  $a$ , 5,  $a$ ). С увеличением дозы облучения до  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  высоты выступов на структурированном кремнии  $p$ -типа уменьшаются более чем в 3 раза. Однако при этом пороги автоэмиссии не уменьшаются, а увеличиваются. Одновременно с этим наблюдается увеличение максимальных плотностей автоэмиссионных токов — более двух порядков — по сравнению с аналогичными необлученными пластинами.

Для пластин кремния  $n$ -типа с первоначально структурированной поверхностью наибольший порог автоэмиссии реализуется в отсутствие облучения углеродом. С увеличением дозы облучения до  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  высоты выступов практически не изменяются. Однако при этом происходят довольно значительное (порядка 25%) уменьшение порогов автоэмиссии и, так же как для пластин кремния  $p$ -типа, нелинейное возрастание максимальных плотностей автоэмиссионных токов. Для пластин кремния  $n$ -типа высоты выступов на неструктурированной поверхности, которые реализуются при дозе ионного облучения  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ , превышают высоты выступов на предварительно структурированной поверхности более чем в 3 раза (рис. 4,  $a$ ). Тем не менее пороги начала автоэмиссии для пластин кремния с предварительно структурированной поверхностью оказываются ниже, а максимальные плотности автоэмиссионных токов, так же как в случае высокодозного облучения кристаллов кремния  $p$ -типа, превышают более чем на 2 порядка максимальные плотности токов с аналогичных необлученных пластин (рис. 5). Эти соотношения между параметрами морфологии и автоэмиссионными свойствами кристаллов кремния не могут быть интерпретированы в рамках представлений Фаулера и Нордгейма и свидетельствуют о качественном изменении их структуры при высокодозной ионной имплантации углерода. Очевидно, что эти изменения связаны со структурно-фазовыми превращениями и, в частности, формированием в подповерхностной области кристаллов кремния алмазоподобных наночастиц, которые способствуют уменьшению порогов автоэмиссии и увеличению максимальных плотностей автоэмиссионных токов [11]. Их формирование, как показали результаты структурно-фазовых исследований

при высокодозном облучении, так же как нелинейное увеличение максимальных плотностей автоэмиссионных токов, не зависит от типа проводимости кремниевых кристаллов.

#### 4. Заключение

При высокодозной имплантации углерода возможен двойной эффект, способствующий улучшению эффективности автоэмиссии из кремниевых катодных матриц. Один из них связан с процессом самопроизвольного структурирования микрорельефа приповерхностного слоя за счет распыления ускоренными ионами углерода поверхностных атомов мишени. При одинаковых режимах ионного облучения микрорельеф поверхностей, определяющий возможности усиления поля на эмитирующих выступах, определяется видом примеси, характеризующей тип электропроводности полупроводникового кристалла. Другой эффект связан с изменением фазового состава приповерхностных слоев кремния, который не зависит от типа его электропроводности. Он обусловлен увеличением с ростом дозы облучения относительного содержания графитоподобного и алмазоподобного углерода за счет фаз  $a$ -Si и  $a$ -SiC, а также изменением соотношения концентраций связей  $sp^3$  и  $sp^2$  в пользу первых с признаками кристаллизации в микровыступах рельефа поверхности.

Установлены особенности эволюции в зависимости от дозы имплантированных ионов углерода морфологических характеристик пластин кремния различных типов электропроводностей и предварительной обработки их поверхностей. Изменение высот и поверхностных плотностей выступов от дозы облучения обусловлено перестройкой исходных рельефов поверхностей кремния в результате ионного распыления.

При высокодозном облучении углеродом поверхностная плотность микровыступов на пластинах кремния не зависит от исходной морфологии и составляет  $(3-5) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ . Однако исходная морфология пластин кремния сильно влияет на модификацию фазового состава приповерхностного слоя и их автоэмиссионные свойства. Так, для пластин кремния  $p$ -типа с первоначально структурированной поверхностью увеличение максимальной плотности тока, по отношению к облученным ионами углерода с той же дозой кристаллов кремния с исходной неструктурированной поверхностью, составляет более одного, а по отношению к необлученным кристаллам кремния  $p$ -типа электропроводности — более двух порядков величины. Аналогичные изменения автоэмиссионных свойств происходят при высокодозной имплантации углерода на пластинах кремния  $n$ -типа с предварительно структурированными поверхностями.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10033).

#### Список литературы

- [1] L.F. Velázquez-García, S. Guerrero, Y. Niu, A.I. Akinwande. IEEE Trans. Electron Dev., **58**, 1783 (2011).
- [2] Ю.В. Гуляев, Н.П. Абаньшин, Б.И. Горфинкель, С.П. Морев, А.Ф. Резчиков, Н.И. Сеницын, А.Н. Якунин. Письма ЖТФ, **39** (11), 88 (2013).
- [3] Fei Zhao, Jian-hua Deng, Dan-dan Zhao, Ke-fan Chen, Guo-an Cheng, Rui-ting Zheng. J. Nanosci. Nanotechnology, **10**, 1 (2010).
- [4] П.Г. Бобовников, А.С. Ермаков, И.В. Матюшкин, С.Н. Орлов, К.П. Свечкарев, Н.А. Шелепин, А.Н. Михайлов, А.И. Белов. Изв. вузов. Электроника, **5** (103), 3 (2013).
- [5] Р.К. Яфаров, В.Я. Шаныгин. ФТП, **51** (4), 558 (2017).
- [6] X.L. Ding, Q.S. Li, X.H. Kong. Physica B, **404**, 1920 (2009).
- [7] Технология СБИС. В 2-х кн. Пер. с англ. под ред. С. Зи (М., Мир, 1986) кн. 1.
- [8] К.Х. Нусупов, Н.Б. Бейсенханов, И.В. Валитова, Е.А. Дмитриева, Д. Жумагалиулы, Е.А. Шиленко. ФТТ, **48** (7), 1187 (2006).
- [9] Н.Н. Герасименко, Ю.Н. Пархоменко. Кремний — материал нанoeлектроники (М., Техносфера, 2007).
- [10] Алмазы в электронной технике: Сб. ст. под ред. В.Б. Кваскова (М., Энергоатомиздат, 1990).
- [11] Р.К. Яфаров. ЖТФ, **76** (1), 42 (2006).

Редактор Г.А. Оганесян

#### The effect of high-dose implantation of carbon on the phase composition, morphology and field emission properties of silicon crystals

R.K. Yafarov

Saratov Branch of the Kotel'niukov Institute of Radio Engineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, 410019 Saratov, Russia

**Abstract** Studies of high-dose implantation of carbon ions in the absence, postimplantation annealing showed a significant modification of morphology, phase composition of surface layers and field emission properties of silicon wafers. Discovered the influence of the of electrical conductivity evolution depends on the dose of the morphology of surface of silicon crystals and the high content diamond-like phase in microsystem at the maximum dose, which does not depend on the type of conductivity. It is shown that high-dose implantation of carbon into silicon wafers with a pre-structured surface increases the maximum density of emission currents of more than two orders of magnitude.