

Релаксация дефектной подсистемы кремния, модифицированной облучением тяжелыми ионами высоких энергий

© С.А. Смагулова, И.В. Антонова*, Е.П. Неустроев, В.А. Скуратов†

Якутский государственный университет,
677891 Якутск, Россия

* Новосибирский институт физики полупроводников,
630090 Новосибирск, Россия

† Объединенный институт ядерных исследований,
141980 Дубна, Россия

(Получена 14 октября 2002 г. Принята к печати 28 октября 2002 г.)

Проведено исследование релаксации дефектной подсистемы кремния, нарушенной имплантацией тяжелыми ионами высоких энергий, на примере изменения электрофизических свойств кристалла, отожженного при температуре 450°C. Показано, что при облучении относительно низкими дозами тяжелых ионов Вi и относительно коротком отжиге (время отжига не превышает 5 ч) происходит введение термоакцепторов, распределение которых имеет два максимума на глубинах ~ 10 мкм и в окрестности проективного пробега ионов, равного 43.5 мкм. Максимумы в распределении термоакцепторов соответствуют областям, обогащенным вакансионными дефектами. При увеличении времени отжига происходит трансформация акцепторных центров в донорные с сохранением пространственного распределения. Одновременно происходит практически однородное введение термодоноров во всем кристалле за область проективного пробега ионов.

1. Введение

Облучение кристаллического вещества ионами высоких энергий (выше 1 МэВ/а.е.м.) трансформирует примесно-дефектную структуру материала в относительно большом объеме — на глубину до нескольких десятков микрометров. В этом случае, по сравнению с имплантацией ионов средних энергий, происходит не просто проникновение ионов на большую глубину, но и существенное ослабление роли такого канала для стока введенных дефектов, как поверхность. Кроме того, образуются области с преимущественным преобладанием точечных дефектов вакансионного типа (от поверхности до $\sim (1/2)R_p$, R_p — проективный пробег ионов) крупных вакансионных кластеров (в окрестности R_p) и дефектов межзельного типа (глубже $(1/2)R_p$ и за R_p) [1,2]. Следствием такого разделения являются эффекты геттерирования металлов и кислорода не только в области R_p , но и на глубине $\sim (1/2)R_p$ [3,4]. При этом $(1/2)R_p$ является довольно условным расстоянием, и конкретная глубина, на которой обычно видят появления максимума, например, в распределении геттеризируемой примеси, обычно несколько смещена от точного значения $(1/2)R_p$. Релаксация нарушенной кристаллической решетки происходит даже при относительно невысоких температурах термобработки и сопровождается изменениями электрофизических свойств материала. Эти изменения можно проследить на примере изменения количества термодоноров (кислородсодержащих дефектов), являющихся электрически активными центрами в кремнии [5]. Формирование данных центров в кремнии происходит в интервале температур T от 350 до 550°C с максимумом при 450°C. При малых концентрациях кислорода и(или) значительных нарушениях кристаллической решетки конкурирующими с термодонорами

центрами в кремнии в указанном интервале температур могут стать термоакцепторы, образующиеся в областях, обогащенных вакансионными дефектами [6]. Цель данной работы состоит в исследовании релаксации дефектной подсистемы кремния, облученного тяжелыми ионами высоких энергий, на примере изменения электрофизических свойств кристалла, отожженного при температуре 450°C.

2. Методика эксперимента

В качестве исходного материала были использованы кристаллы кремния толщиной 350–380 мкм, выращенные методом Чохральского, (Cz-Si) с содержанием кислорода $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Концентрация кислорода определялась по полосе инфракрасного поглощения 1107 см^{-1} с использованием калибровочного коэффициента $3.14 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Cz-Si был легирован бором в концентрации $(0.8–1.0) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Облучение проводилось ионами Kr и Вi на циклотроне У-400 ЛЯР ОИЯИ. Параметры облучения, проективные пробеги ионов и концентрации легирующей примеси в исходном материале приведены в табл. 1. Температура образца во

Таблица 1. Параметры облучения, проективные пробеги ионов и концентрации легирующей примеси исходных кристаллов

Ионы	Уровень легирования, 10^{15} см^{-3}	Тип проводимости	Энергия ионов, МэВ	Доза F , см^{-2}	R_p , мкм
Вi ⁺	1	<i>p</i>	710	$7 \cdot 10^{12}$	43.5
Kr ⁺	1	<i>p</i>	305	$1 \cdot 10^{14}$	37
Kr ⁺	1	<i>p</i>	246	$3 \cdot 10^{14}$	32

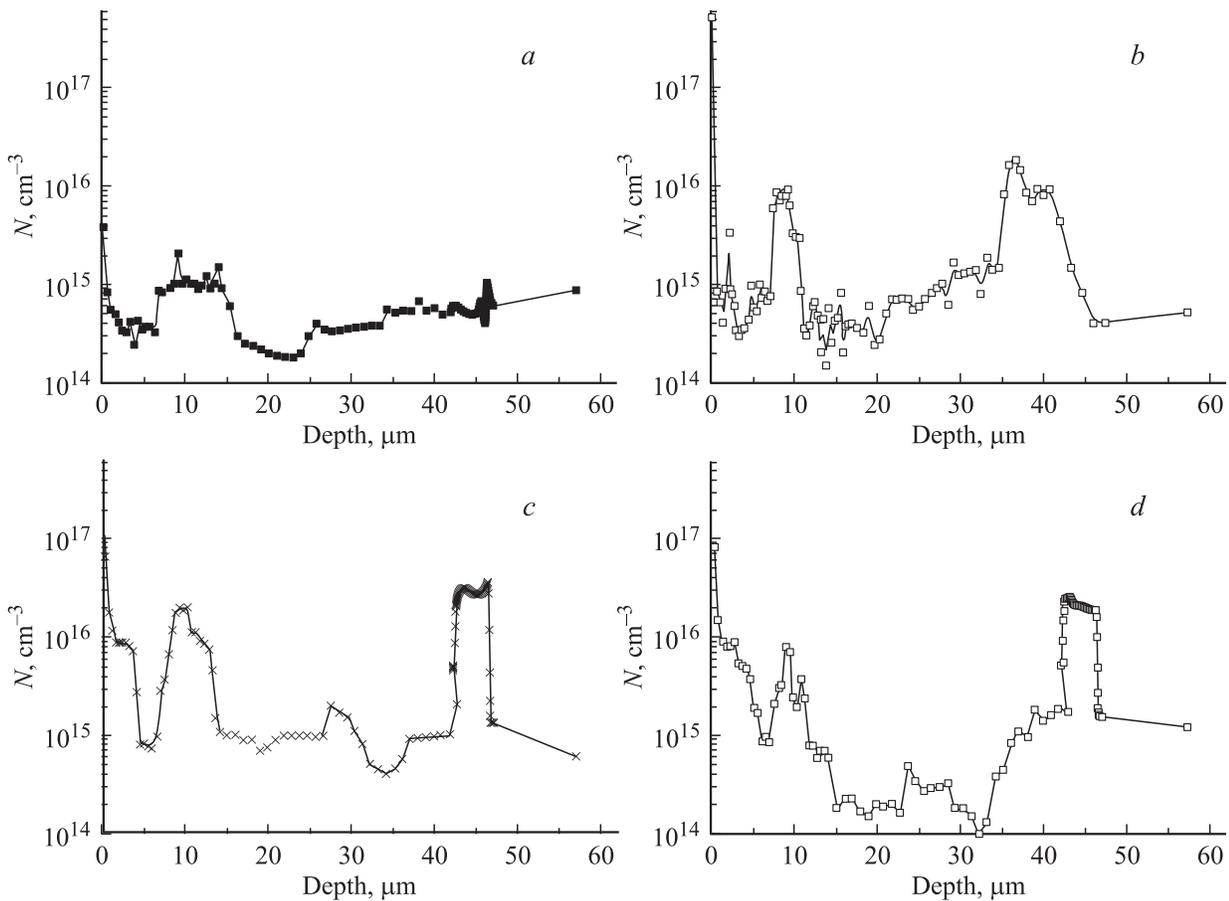


Рис. 1. Распределение концентрации N дырок (a, b) и электронов (c, d) по глубине при различных временах отжига в $Cz-Si$, облученном ионами Bi с энергией 710 МэВ дозой $7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Температура отжига $T = 450^\circ\text{C}$; время отжига, ч: a — 2 , b — 5 , c — 7 , d — 10 .

время облучения не превышала 50°C . Термообработки образцов осуществлялись на воздухе при температуре $T = 450^\circ\text{C}$. Концентрация и пространственное распределение носителей заряда определялись из измерений вольт-фарядных характеристик и эффекта Холла. Для получения пространственного распределения электрически активных центров применялось послойное травление кристаллов кремния в растворе $HF:HNO_3$ ($1:100$). В процессе многократного травления могла накапливаться ошибка в определении толщины удаленного слоя, которая на больших глубинах (близких к R_p) не превышала ± 4 мкм.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Эффекты в области до R_p

До термообработки кристаллов кремния, облученных высокоэнергетическими ионами, по результатам измерений вольт-фарядных характеристик образцов, весь имплантированный слой был компенсированным. Отжиг при температуре $T = 450^\circ\text{C}$ длительностью до $t = 5$ ч $Cz-Si$ p -типа проводимости, имплантированного иона-

ми Bi^+ , приводит к восстановлению p -типа проводимости в области до R_p ионов. В распределении концентрации дырок по глубине можно выделить пик в окрестности 10 мкм (см. рис. 1, a и b) и в окрестности R_p при длительности отжига 5 ч. Увеличение времени отжига до $t \geq 7$ ч привело к инверсии типа проводимости (на n -тип) во всем объеме кристалла — как в области до R_p , так и за ней. При этом форма распределения электронов в области до R_p (рис. 1, c, d) существенно не изменилась по сравнению с распределением дырок (рис. 1, a, b): наблюдаются те же максимумы в распределении свободных носителей. Таким образом, за относительно небольшими изменениями в распределении концентрации дырок при $(2-5)$ -часовом отжиге следует резкое изменение типа проводимости при 7 -часовом отжиге и сохранение этих же концентраций электронов и формы распределения при дальнейшем увеличении времени отжига.

Несколько другая ситуация имела место при имплантации ионов Kr^+ с энергиями 246 и 305 МэВ (см. табл. 1). В этом случае уже при отжиге в режиме $T = 450^\circ\text{C}$, $t = 2$ ч обнаружено появление донорных центров, и в приповерхностной области проявлялся

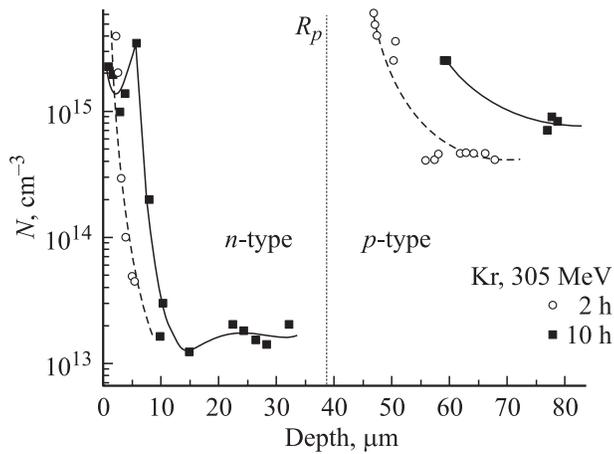


Рис. 2. Распределение концентрации электронов N в кристаллах Cz-Si p -типа проводимости, имплантированных ионами Kr^+ с энергией 305 МэВ дозой $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ после отжига при 450°C длительностью 2 и 10 ч.

слой n -типа проводимости (рис. 2). За слоем n -типа проводимости и до R_p следовала компенсированная область. Концентрация и глубина залегания слоя n -типа проводимости возрастала с увеличением времени отжига и при обработке в течение $t = 10$ ч достигала R_p ионов (рис. 2). Следует отметить, что на распределении электронов после отжига в течение $t = 10$ ч виден пик на глубине 6–7 мкм.

3.2. Эффекты, наблюдаемые за R_p

Изменение средней концентрации носителей заряда за областью R_p (усреднение проводилось по всей толщине образца без учета слоя R_p ионов) в зависимости от времени отжига для образцов, облученных различными ионами, показано на рис. 3. Как уже отмечалось, для об-

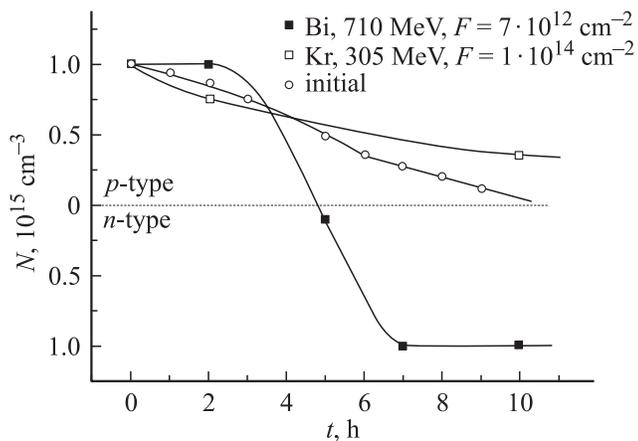


Рис. 3. Зависимость средней концентрации носителей заряда N от времени отжига t при 450°C в объеме образцов Si (за областью R_p), имплантированных ионами Bi, Kr, и в контрольном образце. Энергии и дозы облучения указаны на рисунке.

разцов Si, имплантированных ионами Bi^+ , при времени термообработки между $t = 5$ и 7 ч имеет место смена типа проводимости $p \rightarrow n$ -тип. При этом концентрация доноров, которые необходимо ввести для достижения наблюдаемой концентрации, составляет $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Дальнейшее увеличение длительности термообработки до 10 ч уже не меняет концентрацию электронов. В случае использования ионов Kr^+ наиболее интенсивное образование донорных центров наблюдается при временах отжига до $t = 2$ ч, а затем происходит более плавное нарастание концентрации данных центров с увеличением времени отжига. Однако в этих образцах изменения типа проводимости при выбранных временах термообработок не происходит. Более того, имеет место увеличение концентрации дырок при приближении к R_p со стороны подложки, т.е. наблюдается увеличение концентрации мелких акцепторных центров. На рис. 3 также представлено уменьшение концентрации дырок в исходном необлученном кристалле за счет введения термодоноров.

4. Обсуждение

4.1. Эффекты в области до R_p

Известно, что облучение электронами и нейтронами высокоомных кристаллов кремния приводит к формированию мелких акцепторных центров [6]. Структура данных центров неизвестна, но согласно предположению, сделанному в работе [6], это несложные комплексы вакансий с фоновыми примесями. Участие вакансий в формировании термоакцепторов подтверждается и результатами, полученными в данной работе. Из всех использованных ионов введение термоакцепторов наблюдается только в случае имплантации ионов Bi^+ , взаимодействие которых с облучаемыми кристаллами характеризуется наибольшими удельными потерями энергии на ионизацию и упругое рассеяние. Для сравнения в табл. 2 представлены результаты расчетов по программе TRIM-95 максимальных ионизационных потерь $(dE/dx)_{\text{ion}}$ в области ионного трека для каждого из использованных ионов и количество вакансий (N_V) в максимуме упругих потерь. Значение пороговой энергии смещения составляло 15 эВ. В таблице также даны интегральные по пробегу значения смещений для каждого из ионов. Следствием более высокой локальной плотности вакансий в центральной области ионного трека при облучении висмутом может быть образование как большего числа, так и более крупных кластеров дефектов вакансионного типа вдоль траектории ионов, особенно в максимуме упругих потерь, по сравнению с другими ионами. Кроме этого, нельзя исключать и специфические эффекты воздействия на структуру кремния высокой плотности ионизации, несмотря на то что при облучении высокоэнергетическими ионами до уровня 30 кэВ/нм ионизация не является самостоятельным источником образования радиационных дефектов [7].

Таблица 2. Характеристика первичных радиационных повреждений, создаваемых в кремнии при облучении ионами висмута, криптона и азота

Ион	$(dE/dx)_{\text{ион}}$, кэВ/нм	N_V , нм ⁻¹	$N_V F$, 10 ²¹ см ⁻³	N_{VI} , 10 ¹⁸ см ⁻²
Ві ⁺	22.5	19.7	1.4	1.37
Кг ⁺ (305 МэВ)	9.2	10.8	1.1	3.55

Примечание. $(dE/dx)_{\text{ион}}$ — максимальные ионизационные потери в расчете на один ион, N_V — количество вакансий в максимуме упругих потерь в расчете на один ион, $N_V F$ — расчетная концентрация вакансий в максимуме упругих потерь при использованной дозе ионов, N_{VI} — интегральное по пробегу количество вакансий, созданных при данной дозе облучения.

К таким эффектам можно отнести снижение величины пороговой энергии смещений атомов из узлов решетки, наблюдавшееся при облучении кремния ионами Хе с энергией 5.68 ГэВ [8]. В то же время из-за существенно более низкой дозы облучения интегральное количество нарушений (см. табл. 2) при облучении висмутом примерно на порядок ниже, чем в случае Кг или N. Вероятно, различие в локальной плотности (концентрации в области ионного трека) и спектре кластеров дефектов, т.е. формирование более крупных вакансионных кластеров при облучении ионами Ві, объясняет факт, что только в этом случае уже при небольших дозах облучения происходит формирование термоакцепторов.

Пик концентрации акцепторов на глубине ~ 10 мкм (рис. 1) соответствует области эффективного геттерирования различных примесей (эффект $(1/2)R_p$) на вакансионных дефектах [2–4]. Максимум в районе R_p также совпадает с максимумом крупных вакансионных нарушений в кремнии, и в то же время это — область, в которую эффективно геттерированы различные примеси, в частности кислород [3]. Это означает, что роль вакансий в формировании термоакцепторов может быть опосредованной. Например, вакансии просто играют роль центров зарождения каких-либо комплексов (кластеров) из примеси, геттерируемой на радиационных нарушениях.

Резкий переход от p -типа проводимости в образцах, отожженных в течение $t = 5$ ч, к n -типу проводимости в образце, отожженном в течение $t = 7$ ч, по-видимому, может быть объяснен в предположении, что добавление какого-либо дефекта (или примесного атома, например, кислорода) к термоакцептору приводит к замене его акцепторных свойств на донорные. Основанием для этого служат не только резкие изменения в проводимости при относительно небольшом увеличении времени отжига, но и совпадение пространственного распределения дырок и электронов. Кроме того, появление пика в распределении электронов в области R_p может быть частично связано с активацией примеси Ві, являющейся в кремнии донором.

Альтернативным объяснением совпадения пространственного распределения доноров и акцепторов может быть реализация следующей схемы. Как уже упоминалось, согласно выводам работы [6], термоакцепторы являются сложными комплексами вакансий с фоновыми примесями, т.е. крупные вакансионные кластеры, вводимые висмутом и декорированные примесями, создают термоакцепторы. В процессе термообработки происходит распад крупных вакансионных кластеров на более мелкие, причем из-за относительно низкой температуры отжига (450°C) для этого, по-видимому, требуется несколько часов. После распада вакансионных кластеров и появления в кристалле точечных вакансионных дефектов последние проявляют себя в качестве катализатора для формирования кислородных термодоноров.

При использовании ионной имплантации частиц с меньшими энергией и массой (N^+ [9] и Kr^+), когда достаточно крупные вакансионные кластеры не формируются, не наблюдается введения акцепторных центров. Кинетика отжига более мелких радиационных дефектов — другая, и в результате при облучении Kr^+ вблизи поверхности происходит формирование термодоноров уже после отжига в течение $t = 2$ ч.

4.2. Эффекты, наблюдаемые за R_p

Как правило, за областью проективного пробега ионов высоких энергий никаких изменений в скоростях введения термодоноров при отжиге имплантированных кристаллов по сравнению с исходным не наблюдалось (рис. 3, Kr^+) [9]. Использование ионов с большими массой и энергией ($Ві^+$) привело к появлению еще одного необычного эффекта — ускоренному формированию термодоноров во всем ненарушенном слое кристалла за областью R_p . Аналогичные эффекты обычно имеют место при имплантации ионов средних энергий [10,11]. Ускоренное введение доноров за областью R_p обычно наблюдается в интервале температур 380–520°C и только в $Cz-Si$, содержащем кислород [10,11], что позволяет говорить о термодонорах (ТД). В качестве возможных механизмов ускорения введения ТД часто привлекают появление в кристалле дополнительной концентрации собственных межузельных атомов [12] или вакансий [10,11]. В случае высокоэнергетической ионной имплантации, как известно, за областью R_p всегда происходит обогащение кремния собственными межузельными атомами [1,2,4]. Однако эффект ускоренного введения ТД наблюдается лишь в отдельных случаях, возможно, при использовании относительно низких доз облучения. Этот факт позволяет предположить, что в процессе отжига из относительно слабо нарушенной области в окрестности R_p в случае имплантации висмута происходит диффузия вакансий в объем материала, стимулирующих ускоренное формирование термодоноров. Нужно отметить что 7-часовая задержка в ускоренном образовании ТД наблюдается и в области до R_p , и в ненарушенной части кристалла. Увеличение дозы ионов

и соответствующее накопление дефектов на R_p (возможно, и начало аморфизации) подавляет выброс свободных вакансий в объем кристалла в процессе отжига при 450°C из-за формирования другого набора радиационных нарушений, имеющих более высокую температуру отжига. В результате эффект ускоренного формирования ТД при высоких дозах облучения отсутствует.

5. Заключение

В работе показано, что при имплантации относительно низких доз тяжелых ионов Bi^+ и отжиге при 450°C (время отжига не превышает 5 ч) происходит введение термоакцепторов, распределение которых имеет два максимума, на $10\ \mu\text{m}$ и в окрестности R_p , и повторяет распределение вакансионных дефектов. При увеличении времени отжига происходит трансформация акцепторных центров в донорные с сохранением пространственного распределения. Одновременно происходит практически однородное введение ТД с концентрацией до $2 \cdot 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ во всем кристалле за область R_p . Дальнейшее увеличение времени отжига до 10 ч практически не меняет ни концентрацию, ни распределение ТД. Наблюдаемые эффекты объясняются влиянием вакансий, ускоряющих процесс формирования ТД.

Список литературы

- [1] R. Kögler, A. Peeva, P. Werner, W. Skorupa, U. Gösele. Nucl. Instrum. Meth. B, **175–177**, 340 (2001).
- [2] R. Kalyanaraman, T.E. Haynes, M. Yoon, B.C. Larson, D.C. Jacobson, H.-J. Grossmann, C.S. Rafferty. Nucl. Instrum. Meth. B, **175–177**, 182 (2001).
- [3] A. Agarwal, K. Christensen, D. Venables, D.M. Maher, G.A. Rozgonyi. Appl. Phys. Lett., **69**, 3899 (1996).
- [4] R.A. Brown, O. Kononchuk, G.A. Rozgonyi, S. Kovechikov, A.P. Knights, P.J. Simpson, F. Gonzalez. J. Appl. Phys., **84**, 2459 (1998).
- [5] A. Borgezi, B. Pivac, A. Sassella, A. Stella. J. Appl. Phys., **77**, 4169 (1995).
- [6] И.В. Антонова, В.Ф. Стась, Е.П. Неустроев, В.П. Попов, Л.С. Смирнов. ФТП, **34**, 162 (2000).
- [7] A. Dunlop, G. Jaskierowicz, S. Della-Negra. Nucl. Instrum. Meth. B, **146**, 302 (1998).
- [8] А.Р. Челябинский, В.С. Вариченко, А.М. Зайцев. ФТТ, **40**, 1627 (1998).
- [9] Е.Р. Неустроев, И.В. Антонова, В.Р. Попов, В.Ф. Стас, В.А. Skuratov, А.Ю. Dyduk. Nucl. Instrum. Meth. B, **171**, 443 (2000).
- [10] И.В. Антонова, Е.П. Неустроев, В.П. Попов, В.Ф. Стась. Перспективные материалы, **1**, 43 (2001).
- [11] И.В. Антонова, Е.Р. Неустроев, В.Р. Попов, В.Ф. Стас, В.И. Obodnikov. Phys. B, **270** (1–2), 1 (1999).
- [12] В.В. Воронков, Г.И. Воронкова, А.В. Батунина, В.Н. Головина, М.Г. Мильвидский, А.С. Гуляева, Н.Б. Тюрина, Л.В. Арапкина. ФТТ, **42**, 1969 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Relaxation of the defect sub-system of silicon irradiated with heavy ions of the high energy

S.A. Smagulova, I.V. Antonova*, E.P. Neustroev, V.A. Skuratov†

Yakutsk State University,
677891 Yakutsk, Russia

* Novosibirsk Institute of Physics of Semiconductors,
630090 Novosibirsk, Russia

† Joint Institute of Nuclear Research,
141980 Dubna, Russia

Abstract Relaxation of the defect system of silicon implanted with Bi ions of the high energy and annealed at 450°C was investigated in the present work. It was found that after relatively short annealing (as of 5 hours) the shallow acceptor centers are formed in the irradiated part of the crystal. The carrier concentration profile has two maximums at the depth about $10\ \mu\text{m}$ and near the ion projected range ($43.5\ \mu\text{m}$). The observed carrier distribution follows to that typical for vacancy-type defects. After a prolonged annealing the p -type conductivity converts to the n -type one. The concentration profile of donor centers is similar to the acceptor profile. An uniform introduction of thermal donors in the non-implanted part of the crystal was also found.