

Трансформация при отжиге электрически активных дефектов в кремнии, имплантированном ионами высоких энергий

© И.В. Антонова, С.С. Шаймеев, С.А. Смагулова*

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

* Якутский государственный университет,
677000 Якутск, Россия

(Получена 19 сентября 2005 г. Принята к печати 10 октября 2005 г.)

Методом DLTS исследованы распределения по глубине дефектов, возникающих в кремнии при имплантации ионов бора с энергией 14 МэВ, и их трансформация при отжиге в интервале температур 200–800°С. Установлено, что в результате имплантации формируется стандартный набор радиационных дефектов вакансионного типа (комплексы кислород–вакансия, фосфор–вакансия, дивакансии) и центр с уровнем $E_c - 0.57$ эВ. Термообработки при температуре 200–300°С приводят к удалению всех вакансионных комплексов на расстоянии от поверхности $h > 12$ –9 мкм. Это происходит, скорее всего, за счет распада межузельных комплексов, локализованных на глубине $h > 12$ –9 мкм, и аннигиляции их с вакансионными дефектами. Отжиги при более высоких температурах вызывают дальнейшее сужение слоя, в котором выживают вакансионные дефекты, до $h \approx 6$ мкм при 500°С, и смену наблюдаемых электрически активных центров в интервале температур 400–500°С. Специфика отжига радиационных дефектов после высокоэнергетической ионной имплантации обусловлена пространственным разделением вакансионных и межузельных дефектов.

PACS: 61.72.Tt, 61.72.Cc

1. Введение

Дефектную структуру, образующуюся при высокоэнергетической ионной имплантации, можно разделить на несколько характерных областей [1,2]: приповерхностный слой, который содержит преимущественно точечные дефекты вакансионного типа; слой повышенной концентрации точечных дефектов с преобладанием межузельных дефектов; слой максимального разупорядочения, где преобладают крупные вакансионные образования; ионно-легированный слой, содержащий атомы имплантированной примеси; слой вторичного дефектообразования на глубинах, превышающих проективный пробег ионов. Приповерхностный слой, в котором преобладают вакансионные дефекты, имеет достаточно большую толщину, около половины проективного пробега ионов R_p , и так называемый „эффект $R_p/2$ “ — ускоренное геттерирование примесей металлов и кислорода в области $R_p/2$ — объясняют именно наличием в этой области максимума в распределении вакансий [3–5]. Тенденция перехода современной электроники к наноразмерным структурам вызывает интерес к использованию пространственного разделения дефектных слоев при имплантации ионов высоких энергий для модификации свойств многослойных структур [6,7]. Очевидно, что трансформация дефектов при отжиге таких многослойных структур будет определяться не только распадом и образованием тех или иных комплексов, но и взаимодействием разных типов дефектов между собой. Действительно, формирование донорных или акцепторных центров с мелкими уровнями при отжиге кремния, имплантированного ионами высоких энергий, происходит преимущественно в отдельных слоях, толщина и тип проводимости в которых зависят от условий

отжига [8,9]. Данные по трансформации электрически активных дефектов с глубокими уровнями при отжиге кремния, имплантированного ионами высоких энергий, практически отсутствуют.

Цель данной работы заключалась в исследовании трансформации электрически активных дефектов и изменения их пространственного распределения в кремнии, имплантированном ионами бора и отожженном в интервале температур $T = 200$ –800°С. Установлено, что область наблюдения вакансионных дефектов с глубокими уровнями, после отжига уже при температуре $T = 200$ °С — это приповерхностная область, ограниченная глубиной 12 мкм. Повышение температуры отжига приводит к уменьшению области существования электрически активных дефектов.

2. Детали эксперимента

В качестве исходного материала был использован кремний n -типа проводимости, выращенный методом Чохральского, с концентрацией носителей $1.5 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Имплантация ионов бора с энергией 14 МэВ проводилась дозой $1 \cdot 10^{11}$ см⁻². Плотность потока ионов составляла 10^9 см⁻² · с⁻¹. Температура образцов во время имплантации не превышала 40°С. Проективный пробег ионов составлял $R_p = 16.6$ мкм, а положение максимума упругих потерь $R_d = 16.2$ мкм. Измерения проводились методом емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) на частоте 1 МГц на барьерах Шоттки, созданных напылением золота. Для измерения профиля распределения дефектов по глубине применялось сочетание вольт-фарядных и DLTS-измерений при послойном травлении. Скорость трав-

Параметры уровней в имплантированном и отожженном кремнии

| Уровень | Энергия, эВ* | Сечение захвата, см ² | Температура введения, °С | Идентификация |
|---------|--------------|----------------------------------|--------------------------|------------------------|
| E1 | -0.18 | 10 ⁻¹⁴ | Без отжига | (O-V) |
| E2 | -0.23 | 10 ⁻¹³ | » » | V ₂ |
| E3 | -0.40 | 10 ⁻¹⁶ | » » | V ₂ + (P-V) |
| E4 | -0.57 | 10 ⁻¹² | » » | Вакансионный дефект |
| E5 | -0.24 | 2 · 10 ⁻¹⁴ | 400 | » » |
| E6 | -0.28 | 10 ⁻¹⁴ | 400 | » » |
| E7 | -0.29 | 10 ⁻¹⁶ | 400 | » » |
| E8 | -0.52 | 4 · 10 ⁻¹³ | 400 | » » |
| E9 | -0.55 | 2 · 10 ⁻¹³ | 400 | » » |
| E10 | -0.14 | 5 · 10 ⁻¹⁷ | 500 | TD |

Примечание. * Приведены энергии относительно дна зоны проводимости E_c .

ления контролировалась по высоте ступеньки, образующейся в результате нанесения перед травлением защитного покрытия на часть поверхности образца. Отжига проводились на серии образцов в температурном интервале 200–800°С с шагом 100°С в течение 10 мин.

3. Результаты

Как следует из вольт-фарядных измерений, при дозе 10^{11} см⁻² заметная компенсация исходного кремния не происходит по всей глубине нарушенной области. DLTS-измерения показали, что основными наблюдаемыми дефектами являются (рис. 1 и таблица) центры с уров-

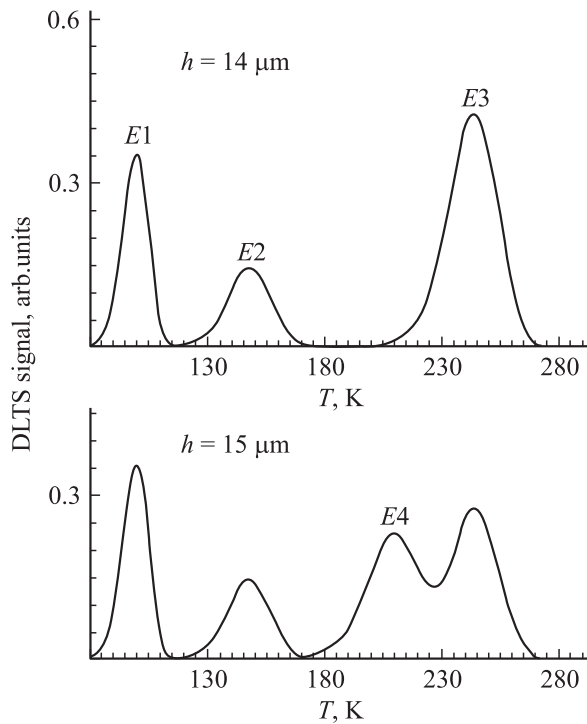


Рис. 1. Спектры DLTS для кремния, облученного ионами бора дозой 10^{11} см⁻², на разных глубинах h . Скорость эмиссии 240 см⁻¹. Параметры уровней E1–E4 приведены в таблице.

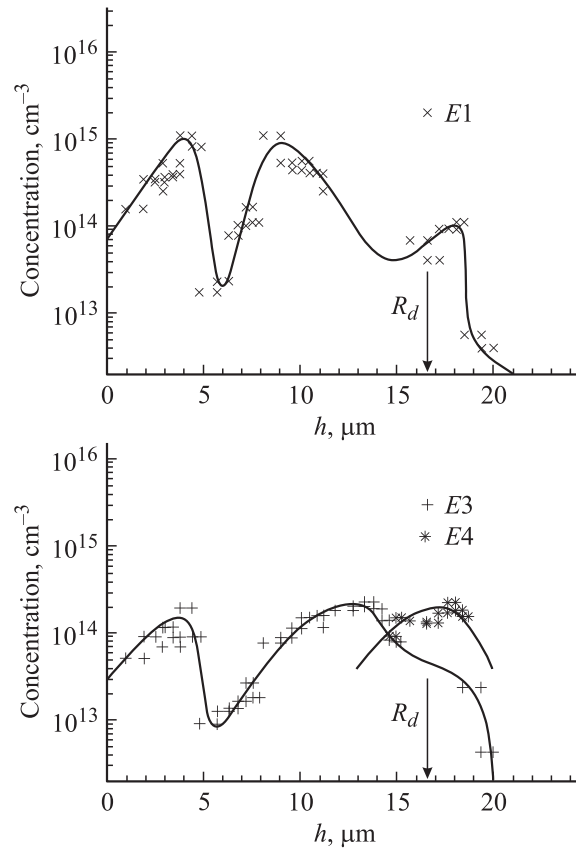


Рис. 2. Распределение по глубине электрически активных уровней в кремнии, имплантированном ионами бора дозой 10^{11} см⁻².

нями $E_c - 0.18$ эВ (комплекс кислород–вакансия O–V, A-центр), $E_c - 0.23$ эВ (дивакансия V_2 в зарядовом состоянии -2) и $E_c - 0.41$ эВ (суперпозиция дивакансии в зарядовом состоянии -1 и комплекса вакансия–фосфор, $V_2 + (P-V)$, доля дивакансий составляет обычно ~ 0.9). Также в области R_d наблюдается появление еще одного пика в спектрах DLTS — E4, центра с энергией $E_c - 0.57$ эВ и сечением захвата электронов на уровень 10^{-12} см².

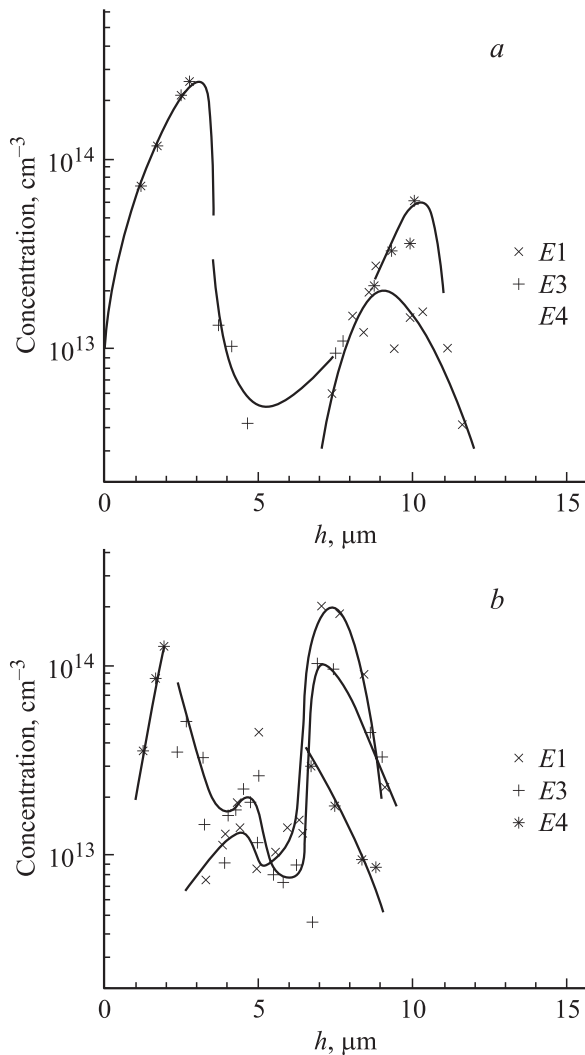


Рис. 3. Распределение по глубине А-центров ($E1$), дивакансий ($E3$) и центров $E4$ в образцах, отожженных в течение 10 мин при $T = 200$ (a) и 300°C (b).

На рис. 2 представлены пространственные распределения А-центров ($E1$), дивакансий ($E3$) и центров $E4$. Видно, что распределение дефектов носит немонотонный характер. В области R_d максимум в распределении А-центров отсутствует, а наблюдаются два максимума на глубине ~ 4 и ~ 9 мкм. Концентрация дивакансий с зарядом -2 ($E2$) всегда существенно ниже концентрации дивакансий с зарядом -1 ($E3$) и достаточно точно отслеживает их распределение, поэтому профиль распределения для $E2$ не приведен на рисунке. В распределении дивакансий ($E3$) имеется два максимума. Первый из них располагается на глубине $h \approx 4$ мкм. Второй максимум, или скорее плато, находится в области $h > 10$ мкм. Надо отметить, что для дивакансий, так же как и для А-центров, отсутствует явно выраженный максимум в области R_d . Центры $E4$ возникают на глубине 13 мкм и их концентрация растет вглубь, тогда как концентрация дивакансий уменьшается по мере приближения к R_d .

Изменение профилей распределения основных наблюдаемых дефектов в процессе отжига при $T = 200\text{--}300^\circ\text{C}$ приведено на рис. 3. Видно, что при этих температурах отжига набор наблюдаемых дефектов сохраняется, но только в слое от поверхности до $h \approx 11$ мкм (измерения проводились до глубин ~ 18 мкм). В слое до $h \approx 11$ мкм также происходят некоторые изменения в распределении дефектов при сохранении в целом уровня дефектности: во-первых, уменьшается концентрация А-центров и дивакансий у поверхности ($0 < h < 2\text{--}6$ мкм). Во-вторых, наблюдается формирование центров $E4$ на глубинах $0 < h < 3$ мкм, где раньше они не наблюдались. Повышение температуры отжига до 300°C уменьшает область выживания дефектов до 9 мкм и меняет соотношение между концентрацией $E4$, А-центров и дивакансий в пользу двух последних.

При 400°C (рис. 4, a) наблюдается смена всего набора наблюдаемых дефектов: вместо центров $E1\text{--}E4$ возникают $E5\text{--}E9$. Их параметры также приведены в таблице. Из профиля, представленного на рис. 4, b , следует, что вновь введенные центры формируются в области $h < 8$ мкм. После термообработки при 500°C наблюдается лишь пик $E10$ (см. таблицу). На рис. 5 представлены характерный спектр DLTS и распределение по глубине центров $E10$. Нужно отметить, что с ростом

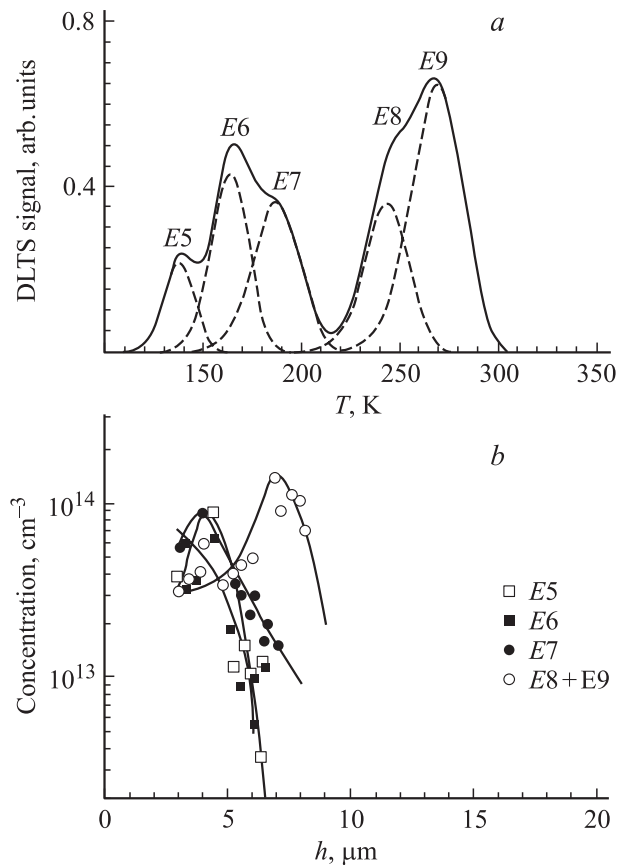


Рис. 4. Характерные спектры DLTS (a) и распределение по глубине дефектов (b) после 10 мин отжига при $T = 400^\circ\text{C}$. Параметры уровней приведены в таблице.

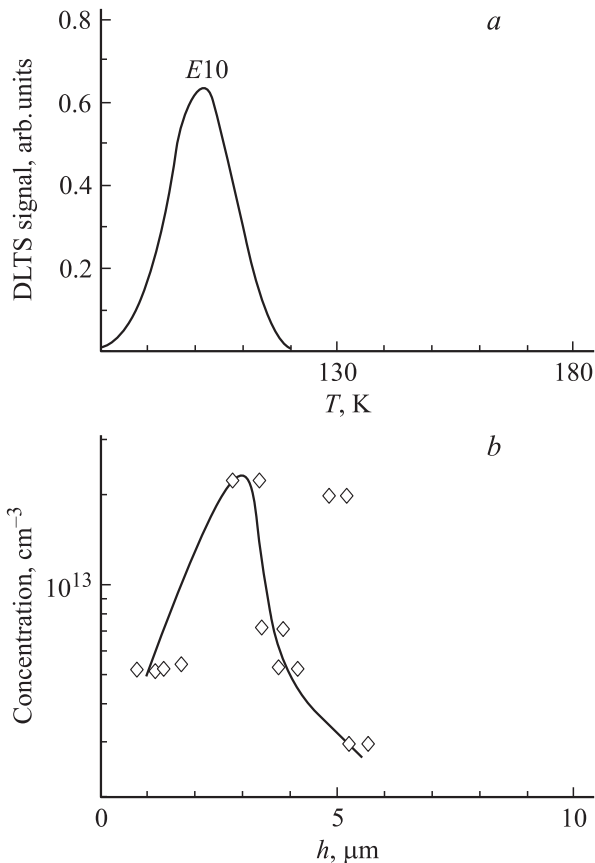


Рис. 5. Характерный спектр DLTS (а) и распределение по глубине дефектов (b) после 10 мин отжига при $T = 500^\circ\text{C}$.

температуры отжига область выживания вакансионных дефектов монотонно уменьшается от 12 мкм для 200°C до 6 мкм для 500°C .

Исследования электрически активных центров при температурах $600\text{--}800^\circ\text{C}$ проводились только в слое $h < 6$ мкм. В указанном интервале температур электрически активных центров в слое от поверхности до 6 мкм не наблюдалось.

4. Обсуждение

Основными отличительными особенностями дефектообразования для доз ионов $\sim 10^{11}\text{ см}^{-2}$ по сравнению с литературными данными для более низких доз ($\sim 10^{10}\text{ см}^{-2}$) [10] являются: 1) появление дополнительных максимумов в распределении электрически активных центров вблизи поверхности; 2) отсутствие явно выраженного максимума в распределении вакансионных дефектов, наблюдаемых методом DLTS, в области $\sim R_d$. Наблюдаемые особенности можно качественно объяснить с учетом вторичных процессов дефектообразования. Действительно, распределение первично введенных дефектов (вакансий и межузельных атомов) должно соответствовать распределению упругих потерь ионов и иметь один максимум в области максимума упругих

потерь R_d . Дальнейшее формирование вторичных дефектных комплексов будет определяться следующими процессами: диффузией первичных дефектов из области R_d , так как вблизи нее максимальны градиенты концентраций; взаимной аннигиляцией вакансий и межузельных атомов; комплексообразованием первичных дефектов как между собой, так и с примесными атомами; взаимодействием и (или) аннигиляцией первичных дефектов на ранее сформированных комплексах; взаимодействием точечных дефектов с поверхностью кристалла. В области пика смещений ($h = 16.2 \pm 0.4$ мкм) плотность смещенных атомов максимальна и достаточно резко падает при удалении от этой области. Здесь будут преобладать (кроме аннигиляции) процессы формирования относительно крупных дефектных образований. Крупные дефектные образования чаще электрически неактивны и являются эффективным стоком для подвижных дефектов, уменьшая тем самым скорости введения точечных электрически активных центров в этой области. При этом очевидно, что вероятность формирования А-центров в области $\sim R_d$ будет еще меньше вероятности формирования дивакансий из-за высокой плотности первичных вакансий. Таким образом, отсутствие явно выраженного максимума в распределении относительно простых точечных дефектов в области R_d является следствием формирования более крупных дефектных образований.

Одним из основных результатов экспериментов по отжигу имплантированного кремния является уменьшение концентрации всех наблюдаемых дефектов в области $h > 12$ мкм ниже предела чувствительности методики DLTS уже при $T = 200^\circ\text{C}$. Температура отжига А-центров — 400°C [11]. Основная часть дивакансий в облученном материале обычно отжигается при температуре 350°C [11]. Эти температуры могут незначительно варьироваться в зависимости от конкретных условий. Как показано в работе [12], для дивакансий в кремнии, облученном нейтронами, когда имеет место пространственное разделение вакансионных и межузельных дефектов, наблюдается еще и стадия отжига при $T \approx 100\text{--}130^\circ\text{C}$, обусловленная взаимодействием вакансионных дефектов с межузельными атомами, освободившимися в результате развала межузельных комплексов. Согласно данным работы [13], при температуре $100\text{--}130^\circ\text{C}$ отжигаются двоянные межузельные атомы. Таким образом, уменьшение ниже предела чувствительности концентраций всех вакансионных электрически активных дефектов в слое $h > 6\text{--}12$ мкм связано, скорее всего, с развалом комплексов межузельного типа (например, двоянных межузельных атомов), запасенных в окрестностях R_p . Наблюдаемый эффект обусловлен спецификой высокоэнергетического облучения, а именно, 1) наличием разделения по глубине вакансионных и межузельных дефектов и 2) удалением области генерации точечных дефектов достаточно далеко от поверхности, когда поверхность перестает играть роль стока для межузельных дефектов, резко уменьшающего

их накопление. В результате накопление межузельных дефектов в отдельных областях кристалла идет достаточно эффективно и тем самым создается возможность для аннигиляционного отжига сложных дефектов при относительно низких температурах.

Известно, что при термообработке кристалла, содержащего радиационные дефекты, при $T \approx 400^\circ\text{C}$ происходит трансформация введенных облучением дефектов в новые, существующие в относительно узком диапазоне температур ($380\text{--}450^\circ\text{C}$) [14,15]. Появление нового набора дефектных центров при $T = 400^\circ\text{C}$ соответствует этому факту. Вводятся пять новых центров, и область их пространственного существования, как видно из рис. 4, составляет $h \leq 8$ мкм. Данные, полученные методом DLTS для центров $E5\text{--}E9$, не позволяют определить их структуру. Можно отметить только, что все наблюдаемые центры имеют, скорее всего, вакансионную природу.

Температура отжига $T = 500^\circ\text{C}$ соответствует температуре введения термодоноров (TD), а параметры наблюдаемого центра $E10$ — наиболее глубокому из известных уровней термодоноров [16]. Возможность введения термодоноров в заметных концентрациях в течение 10 мин отжига благодаря стимулирующему действию радиационных дефектов показана в работах [17]. Нужно отметить, что область введения термодоноров уменьшается по сравнению с областями наблюдения дефектов после отжига при более низких температурах и составляет $h < 6$ мкм.

Видно, что с ростом температуры область, где выживают дефекты, сдвигается все ближе к поверхности: для 200°C — это 12 мкм, для 500°C — 6 мкм. Такой сдвиг согласуется с высказанным предположением об аннигиляции вакансионных дефектов с освобождающимися из электрически неактивных комплексов межузельными атомами как основной причине отжига при таких низких температурах. Увеличение температуры приводит, по-видимому, к расширению области, куда попадают освободившиеся межузельные атомы.

Использование еще более высоких температур отжига ($600\text{--}800^\circ\text{C}$) должно приводить к формированию таких дефектов, как дислокационные петли, которые могут проявлять электрическую активность, но такие дефекты обычно локализованы около области максимума потерь ионов, т.е. на глубине ~ 16 мкм [18]. Как показано в данном исследовании, в области $0 < h < 6$ мкм введения электрически активных комплексов при температурах $600\text{--}800^\circ\text{C}$ не обнаружено.

5. Заключение

Проведено исследование методом DLTS распределения по глубине дефектов, возникающих в кремнии после внедрения ионов бора с энергией 14 МэВ и их трансформации при отжиге в интервале температур $200\text{--}800^\circ\text{C}$. В результате имплантации формируется обычный набор радиационных дефектов вакансионного типа (комплексы кислород–вакансия, фосфор–вакансия, дивакансии) и

центр с уровнем $E_c - 0.57$ эВ. Показано, что термообработка при температуре 200°C приводит к уменьшению концентрации наблюдаемых вакансионных комплексов в области $h > 12$ мкм ниже предела чувствительности метода DLTS. Происходит это, по-видимому, за счет развала межузельных комплексов и аннигиляции их с вакансионными дефектами. Отжиги при более высоких температурах вызывают дальнейшее сужение слоя, в котором выживают вакансионные дефекты, до 6 мкм при 500°C . Специфика отжига радиационных дефектов после высокоэнергетической ионной имплантации обусловлена пространственным разделением вакансионных и межузельных дефектов, присущим данному типу облучения. При более высоких температурах ($600\text{--}800^\circ\text{C}$) в области глубин до 6 мкм формирования электрически активных центров не наблюдалось.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 05-02-16479.

Список литературы

- [1] V. Privitera, S. Coffa, F. Priolo, K.K. Larsen, S. Libertino, A. Carnera. Nucl. Instrum. Meth. B, **120**, 9 (1996).
- [2] A. Agarwal, K. Christinsen, D. Venables, D.M. Maher, G.A. Rozgonyi. Appl. Phys. Lett., **69**, 3899 (1996).
- [3] R.A. Brown, O. Kononchuk, G.A. Rozgonyi, S. Koveshnikov, A.P. Knights, P.J. Simpson. J. Appl. Phys., **84**, 2459 (1998).
- [4] R. Koglar, R. Yankov, J.R. Kaschny, M. Posselt, A.B. Danilin, W. Skorupa. Nucl. Instrum. Meth. B, **142**, 493 (1998).
- [5] A. Kvit, R.A. Yankov, G. Duscher, G. Rozgonyi, J.M. Glasko. Appl. Phys. Lett., **83**, 1367 (2003).
- [6] V.C. Ferreira, L. Pelaz, H.-J.L. Grossmann, T.E. Haynes, C.S. Rafferty. Appl. Phys. Lett., **79**, 1273 (2001).
- [7] P.I. Gaiduk, A.N. Larsen, J.L. Harsen, C. Trautmann. Appl. Phys. Lett., **83**, 1746 (2003).
- [8] С.А. Смагулова, И.В. Антонова, Е.П. Неустроев, В.А. Скуратов. ФТП, **37**, 565 (2003).
- [9] I.V. Antonova, E.P. Neustroev, A. Misiuk, V.A. Skuratov. Sol. St. Phenomena, **82–84**, 243 (2002).
- [10] P. Hazdra, J. Rubes, J. Vobecky. Nucl. Instrum. Meth. B, **159**, 207 (1999).
- [11] *Вопросы радиационной технологии полупроводников*, под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, 1980).
- [12] И.В. Антонова, А.В. Васильев, В.М. Панов, С.С. Шаймеев. ФТП, **23**, 998 (1989).
- [13] T.H. Lee, N.N. Gerasimenko, J.J. Corbett. Phys. Rev. B, **14**, 4506 (1976).
- [14] А.В. Васильев, М.А. Копшик, С.А. Смагулова, М.А. Цвайгерт, С.С. Шаймеев. ФТП, **17**, 1155 (1983).
- [15] J.L. Benton, L.O. Kimerlin, M. Stavola. Physica B, **116**, 271 (1983).
- [16] В.П. Маркович, Л.М. Мурич. ФТП, **25**, 1737 (1991).
- [17] I.V. Antonova, V.P. Popov, A.E. Plotnikov, A. Misiuk. J. Electrochem. Soc., **146**, 1575 (1999).
- [18] S. Fatima, J. Wong-Leung, J. Fitz Gerald, C. Jagadish. Appl. Phys. Lett., **74**, 1141 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

Transformation of electrically active defects in the high energy ions implanted silicon under annealing

*I.V. Antonova, S.S. Shaimeev, S.A. Smagulova**

Institute of Semiconductor Physics,
Russian Academy of Sciences, Siberian Branch,
630090 Novosibirsk, Russia

* Yakut State University,
677000 Yakutsk, Russia

Abstract Depth profiles of electrically active defects in the *n*-type silicon implanted with 14 MeV B ions and transformation of the defects under annealing in the temperature range of 200–800°C have been studied by means of DLTS technique. An usual set of vacancy type defects was found in the as-irradiated crystal: complexes of oxygen–vacancy, phosphorous–vacancy, divacancies and center with level $E_c - 0.54$ eV. Annealing at 200–300°C causes complete annealing of all centers at the depth $h > 12-9 \mu\text{m}$ and some transformation of defect profiles in the layer $0 < h < 9-12 \mu\text{m}$. Annealing at 400–500°C leads to change in the set of observed defects and decrease of the layer thickness where defects are found down to $6 \mu\text{m}$. The annihilation of vacancy defects with interstitial atoms is suggested to be the mechanism of complete defect annealing at the depth $h > 12-6 \mu\text{m}$.