

Эффект гидростатического давления в процессе отжига пленок кремния на изоляторе, имплантированных большими дозами ионов водорода

© И.Е. Тыщенко^{*¶}, В.А. Володин^{*†}, В.В. Козловский^{*}, В.П. Попов^{*}

^{*} Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

[†] Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

^{*} Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 194251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 20 марта 2014 г. Принята к печати 28 апреля 2014 г.)

Методом комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы свойства пленок кремний-на-изоляторе, имплантированных большими дозами ионов водорода (~ 50 ат%) и отожженных под давлением 10.5 кбар. В исследованных пленках обнаружена высокая степень локализации оптического фона, которая сохраняется до температуры отжига $\sim 1000^\circ\text{C}$ и объясняется формированием нанокристаллов кремния. Установлено, что энергия активации отжига структурной релаксации оборванных связей в пленках с большим содержанием водорода не зависит от величины давления при отжиге. Энергия активации роста кристаллической фазы, рассчитанная из спектров КРС, составляет ~ 1.5 эВ и также не зависит от величины давления. Эффект гидростатического давления заключается лишь в уменьшении частотного фактора, лимитирующего перезамыкание Si–Si связей в процессе упорядочения.

1. Введение

Нанокристаллический кремний, состоящий из нанокристаллов, разделенных аморфной прослойкой, привлекает большое внимание исследователей как материал, перспективный с точки зрения создания высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов [1,2]. По сравнению с дешевым аморфным кремнием, пленки нанокристаллического кремния обладают высокой стабильностью по отношению к солнечному свету, а также высоким временем жизни носителей и широким спектральным диапазоном поглощения света. Свойства такого материала зависят от его структуры, в частности от содержания и размеров нанокристаллических зерен, а также от состояния границы раздела между зерном и окружающей аморфной матрицей [3]. В работах [4–6] было показано, что имплантация в тонкие пленки кремния больших доз ионов водорода сопровождается формированием нанокристаллического кремния. При этом размеры нанокристаллов и их объемная доля зависят от концентрации внедренных атомов водорода и от температуры и длительности последующего отжига.

В литературе имеются данные о том, что поведение водорода, имплантированного в кремний, зависит от внешнего давления. Согласно литературным данным, с ростом внешнего давления должен увеличиваться критический радиус зарождения водородного пузыря [7]. Иными словами, рост внешнего давления замедляет процесс расслоения твердого раствора водорода в кремнии. Именно этот эффект был назван причиной формирования тонкого приповерхностного водородосодержащего слоя кремния при отжиге под давлением пленок

кремния, имплантированных ионами водорода [8]. В работе [9] были проведены квантово-химические расчеты диффузии водорода в кремнии и германии, на основе которых авторы сделали вывод о том, что давление приводит к замедлению диффузии водорода в кремнии за счет увеличивающегося потенциального барьера для выхода атомов водорода из связанного состояния. Это означает, что отжиг при высоком давлении может замедлить кристаллизацию пленок кремния с большим содержанием водорода. Цель данной работы — исследование структурных свойств тонких пленок кремния-на-изоляторе (КНИ), имплантированных большими дозами ионов водорода и отожженных при высоком гидростатическом сжатии.

2. Методика экспериментов

Исследования проводились на КНИ структурах с ориентацией (100), метод формирования которых описан в работах [5,6]. Толщина отсеченного слоя кремния составляла 280 нм и толщина захороненного SiO_2 была около 400 нм. Имплантация проводилась ионами водорода из плазменного импульсного источника с энергией 24 кэВ дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в режиме, обеспечивавшем сохранение температуры образца вблизи комнатной. Используемые параметры имплантации обеспечивали концентрацию водорода в пленке кремния около 50 ат%. Последующий отжиг имплантированных структур проводился в печи высокого давления при температуре $450\text{--}1000^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в атмосфере аргона при гидростатическом сжатии под давлением 10.5 кбар. Анализ структур проводился методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС возбуж-

[¶] E-mail: tys@isp.nsc.ru

дались линией Ar-лазера с длиной волны 514.5 нм, с доходящей до образца мощностью 2–3 мВт и регистрировались при комнатной температуре. Размер зондирующего пятна составлял 4–6 мкм. Использовался спектрометр с тройным монохроматором T64000 производства компании Horiba Jobin Yvon со спектральным разрешением не хуже 2 см^{-1} . Детектором служила кремниевая матрица фотоприемников, охлаждаемая жидким азотом. Измерения проводились в геометрии обратного рассеяния с вектором поляризации падающего излучения, направленным вдоль кристаллографического направления $\langle 011 \rangle$ кремния. Рассеянный свет регистрировался в поляризации $\langle 01\bar{1} \rangle$. Выбранная геометрия позволяла максимально подавить сигнал КРС от кремниевой подложки.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры КРС имплантированных ионами водорода пленок КНИ до и после отжига при температурах 450, 600, 800 и 1000°C под давлением 10.5 кбар (кривые 2–5) и 1 бар (кривая 6). В спектрах КРС неотожженных образцов наблюдаются несколько полос, интенсивность и энергетическое положение которых изменяются с ростом температуры последующего отжига. В низкочастотной области спектра (в диапазоне $100\text{--}200 \text{ см}^{-1}$) наблюдается широкая полоса, частотное положение которой соответствует частоте поперечного акустического фонона на границе зоны Бриллюэна решетки кремния. В монокристаллическом кремнии этот пик не виден из-за правил отбора, запрещающих рассеяние света на фононах с большим импульсом. В имплантированных пленках генерация дефектов нарушает трансляционную симметрию кристалла и приводит к снятию запрета на рассеяние в указанном спектральном диапазоне. Отжиг имплантированных слоев приводит к рекомбинации радиационных дефектов и восстановлению структуры кристалла, сопровождающейся уменьшением рассеяния на длинноволновых колебаниях. Из рис. 1 видно, что отжиг под давлением сопровождается монотонным уменьшением интенсивности рассеяния на частоте акустического фонона во всем интервале температур. Анализ логарифмической зависимости изменения относительной площади пика КРС с максимумом $\sim 150 \text{ см}^{-1}$ от обратной температуры отжига под давлением 10.5 кбар представлен на рис. 2. Видно, что характер изменения площади низкочастотного пика КРС аппроксимируется во всем диапазоне температур прямой линией с наклоном, соответствующим энергии активации $0.15 \pm 0.02 \text{ эВ}$. Полученная величина близка к значению энергии активации структурной релаксации оборванных связей в гидрированном аморфном кремнии [10,11]. Это указывает на то, что отжиг структурных нарушений в пленках кремния, имплантированных большими дозами ионов водорода, в условиях гидростатического сжатия аналогичен отжигу дефектов при атмосферном давлении [6].

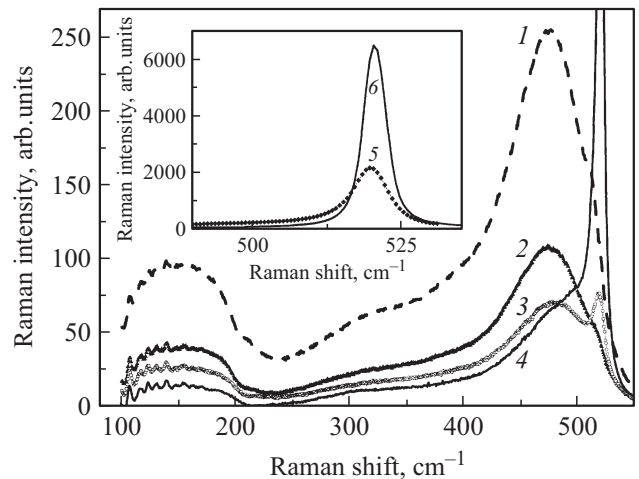


Рис. 1. Спектры КРС пленок КНИ, имплантированных ионами водорода с энергией 24 кэВ дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, до (1) и после отжига при температурах: 2 — 450, 3 — 600, 4 — 800 и 5, 6 — 1100°C под давлением 10.5 кбар (5) и 1 бар (6).

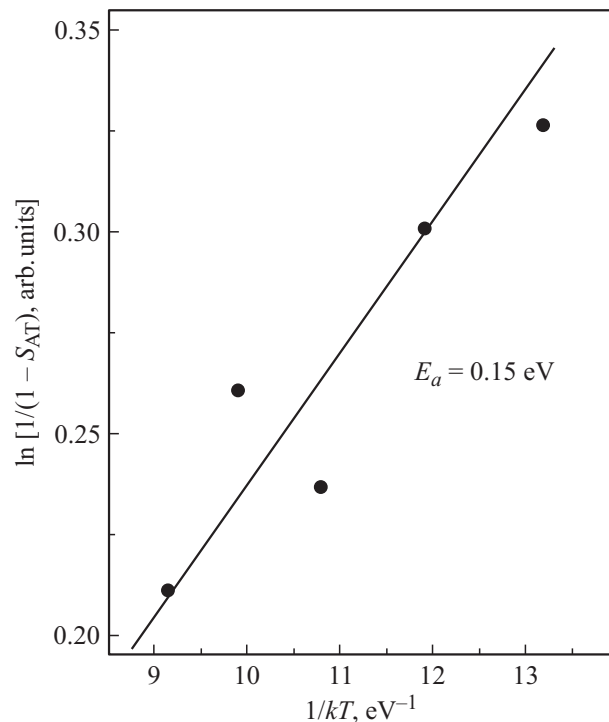


Рис. 2. Логарифм изменения относительной площади пика КРС с максимумом около 150 см^{-1} в зависимости от обратной температуры отжига под давлением 10.5 кбар пленок КНИ, имплантированных ионами водорода с энергией 24 кэВ дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

В области частоты 300 см^{-1} наблюдается плечо рассеяния, которое может быть обусловлено рассеянием на продольных акустических и оптических модах в кремнии (рис. 1). Интенсивность этого рассеяния также уменьшается с увеличением температуры отжига.

В области частот оптических фононов сразу после имплантации ионов водорода наблюдается широкий пик с

максимумом 473 см^{-1} . Его положение соответствует частоте поперечного оптического фонона в гидрированном аморфном кремнии [12]. По мере роста температуры отжига энергетическое положение этого пика смещается в высокочастотную область и после отжига при 800°C оно достигает положения 480 см^{-1} , соответствующего частоте оптического фонона, локализованного в разупорядоченном кремнии. Интенсивность пика с ростом температуры уменьшается, и при температуре 1000°C он практически исчезает.

Наряду с широким пиком КРС на Si–Si колебаниях в аморфной фазе, в спектре КРС от неотожженных пленок наблюдается асимметрия в длинноволновой области в виде слабо выраженного плеча. После разложения широкого пика КРС на составляющие функции Гаусса был выделен пик с максимумом 513.4 см^{-1} , полная ширина на полувысоте (FWHM) которого составляет 10.1 см^{-1} . После отжига при температуре 450°C под давлением 10.5 кбар это плечо трансформируется в более четкий пик с максимумом 517.4 см^{-1} . По мере роста температуры отжига его положение смещается в низкочастотную область, достигая положения 519.5 см^{-1} после 700°C . Дальнейший рост температуры отжига не сказывается на энергетическом положении этого пика, а лишь сопровождается увеличением его интенсивности. Природа этого пика ассоциируется с рассеянием на частоте поперечного оптического фонона, локализованного в нанометровом объеме кремния [13]. На рис. 3 представлены положение пика частоты оптического фонона (кривые 1 и 2) и уширение полосы рассеяния по отношению к ширине в монокристаллическом кремнии (кривые 3 и 4) в зависимости от температуры отжига при атмосферном давлении [6] и давлении 10.5 кбар . Из рисунка видно, что увеличение давления во время отжига в 10^4 раз приводит, во первых, к низкоэнергетичному сдвигу частоты оптического фонона, а во-вторых, к уширению соответствующей линии КРС. Ширина пика КРС после отжига при 1000°C остается около 7 см^{-1} , что почти в 2 раза больше, чем в монокристаллическом кремнии. Интенсивность пика при этом в 3 раза меньше, чем от пленок, отожженных при атмосферном давлении. Это означает, что доля кристаллической фазы после отжига при высоком давлении меньше, чем после отжига при атмосферных условиях. Низкочастотный сдвиг в положении пика оптического фонона может быть связан, с одной стороны, с присутствием нанокристаллического объема, а с другой — с наличием напряжений, обусловленных дефектами структуры.

Количественный анализ спектров КРС позволяет определить объемную долю кристаллической фазы, используя выражение $\rho_c = I_c / (I_c + yI_a)$, в котором I_c и I_a — соответствующие интегральные интенсивности комбинационного рассеяния света в кристаллической и аморфной фазах; $y = \Sigma_c / \Sigma_a$, где Σ_c и Σ_a — интегральные сечения обратного рассеяния в измеряемом спектральном диапазоне для кристаллического и аморфного кремния [14]. Интегральное сечение КРС на поперечных

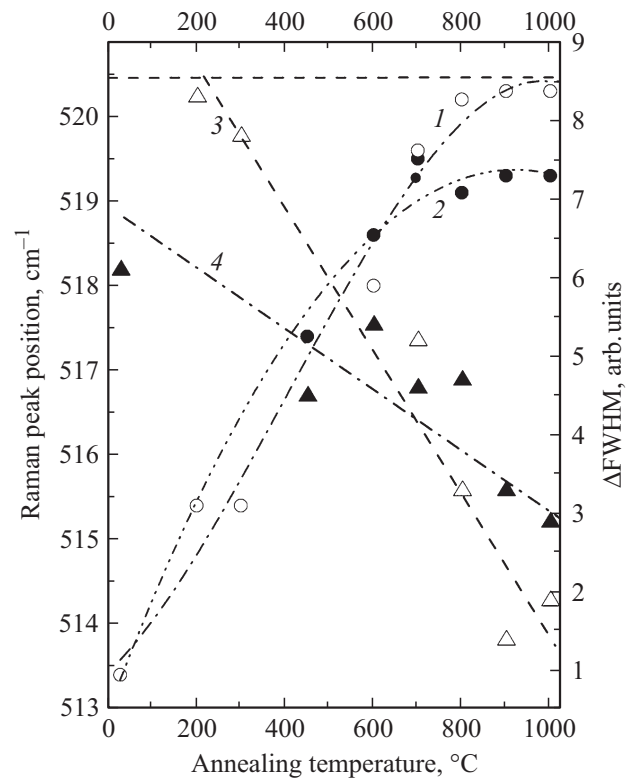


Рис. 3. Положение пика КРС на оптических фононах (1 и 2) и его уширение по отношению к ширине пика в монокристаллическом кремнии (3 и 4) для пленок кремния, имплантированных ионами водорода с энергией 24 кэВ дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и отожженных под давлением 1 бар и 10.5 кбар как функция температуры отжига.

оптических фононах является функцией размера нанокристалла D_{nc} (в нанометрах) $y = 0.1 + \exp(-D_{nc}/25)$. Оценка размеров нанокристаллов может быть сделана по смещению частоты локализованного оптического фонона относительно ее значения в монокристаллическом кремнии, с учетом ошибки, которая определяется шириной соответствующего пика [15–17]. Оценки показывают, что сразу после имплантации размеры нанокристаллических включений составляют около $2 \pm 0.5 \text{ нм}$, а их объемная доля около 1% . После отжига при температуре 1000°C доля кристаллической фазы достигает $\sim 70\%$, а минимальный размер нанокристалла может составлять 5.2 нм . Зависимость доли кристаллической фазы от температуры отжига при атмосферном давлении [6] и при сжатии 10.5 кбар представлена на рис. 4. Анализ процесса кристаллизации в этом случае может быть сделан в соответствии с формулой Аврами [18,19]: $\rho_c = 1 - (1 - \rho_{c0}) \exp(-Bt^m)$, где ρ_{c0} — объемная доля кристаллической фазы в неотожженных пленках, $B^{1/m} = \nu \exp(-E_a/kT)$, k — постоянная Больцмана, E_a — энергия активации кристаллизации, t — время отжига, ν — частотный фактор, величина m варьируется между 3 и 4 [18]. На вставке к рис. 4 представлена зависимость доли кристаллической фазы от обратной темпе-

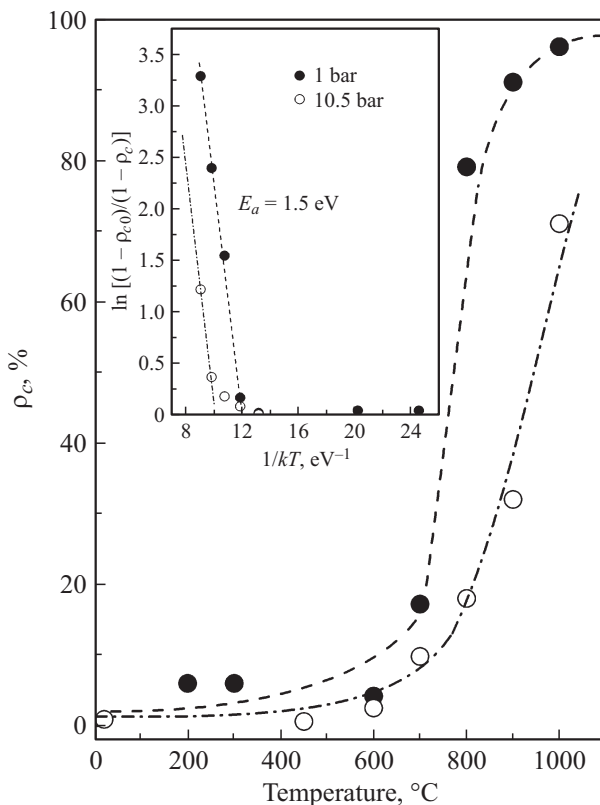


Рис. 4. Объемная доля кристаллической фазы в слоях кремния, имплантированных ионами водорода с энергией 24 кэВ дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и отожженных под давлением 1 бар и 10.5 кбар как функция температуры отжига. На вставке показан логарифм относительного изменения доли кристаллической фазы в зависимости от обратной температуры.

ратуры отжига при атмосферном давлении и давлении 10.5 кбар в координатах $\ln[(1 - \rho_{c0})/(1 - \rho_c)]$ и $1/kT$. Видно, что в том и другом случае зависимости в высокотемпературной области имеют одинаковый наклон. Это указывает на то, что энергия активации кристаллизации не зависит от величины гидростатического сжатия и в обоих случаях составляет ~ 1.5 эВ.

Состояние водорода в кремнии зависит как от наличия структурных нарушений, ловушек для атомов H, так и от концентрации самого водорода. Глубокие ловушки в кремнии с уровнем залегания 1.2–2.0 эВ ниже уровня миграции водорода, как правило, связываются с SiH-комплексами. Их энергетические уровни могут быть размыты из-за большой разориентации Si–Si-связей. Наряду с глубокими уровнями присутствуют более мелкие уровни с энергией 0.5–0.7 эВ, природа которых часто связывается с формированием межузельного молекулярного водорода. Доля заполнения мелких уровней увеличивается с ростом концентрации водорода [20]. Процесс рекристаллизации кремния, имплантированного большой дозой ионов водорода, можно рассматривать как последовательность структурных превращений, связанных с (i) разрывом Si–H-связей и освобождением водорода с ловушек, (ii) миграцией атомарного водорода

на расстояние, большее радиуса захвата на глубокий центр, и (iii) релаксацией Si–Si связей. При низких температурах отжига, когда концентрация водорода велика, процесс упорядочения происходит за счет релаксации ослабленных Si–Si-связей и за счет выхода водорода с мелких уровней. В этом случае энергия активации роста кристаллической фазы низка и составляет около 0.1 эВ [6]. По мере роста температуры отжига концентрация водорода в пленке падает. Это хорошо видно из данных масс-спектрометрии вторичных ионов, представленных в работах [4,6]. Уменьшение концентрации водорода становится заметным при температурах выше 500°C при атмосферном давлении и начиная с 700°C при давлении около 10^4 бар. В этих условиях основным лимитирующим процессом является освобождение водорода с глубоких ловушек. Энергия активации упорядочения кристаллической матрицы возрастает до ~ 1.5 эВ. Увеличение давления при отжиге приводит лишь к замедлению выхода водорода из имплантированного объема пленки. Так же как и в случае импульсного отжига [6], активационная зависимость сдвигается в область более высоких температур. Энергия активации при этом остается практически неизменной, а эффект высокого давления проявляется в уменьшении величины предэкспоненциального коэффициента, в который входят время отжига и частотный фактор. Поскольку время отжига в наших экспериментах было постоянным, можно предположить, что увеличение гидростатического сжатия сопровождается снижением величины частотного фактора. Оценки показывают, что при давлении 10.5 кбар частотный фактор уменьшается на порядок величины по сравнению с его значением при отжиге в атмосферных условиях.

4. Заключение

Таким образом, в результате исследований мы установили, что процесс формирования кристаллической фазы в условиях отжига под давлением пленок кремния, имплантированных ионами водорода, так же как и в случае отжига при атмосферном давлении, происходит с энергией активации ~ 1.5 эВ, которая соответствует энергии активации диффузии атомарного водорода. Увеличение давления во время отжига приводит лишь к уменьшению частотного фактора, обусловленного замедлением выхода водорода из имплантированного объема пленки.

Список литературы

- [1] S. Mukhopadhyay, A. Chowdhury, S. Ray. *Thin Sol. Films*, **516**, 6824 (2008).
- [2] M.N. van den Donker, B. Rech, F. Finger, W.M.M. Kessels, M.C.M. van de Sanden. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 263 503 (2005).
- [3] N.H. Nickel, N.M. Johnson, B. Jackson, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3285 (1993).
- [4] И.Е. Тыщенко, В.П. Попов, А.Б. Талочкин, А.К. Гутаковский, К.С. Журавлев. *ФТП*, **38**, 111 (2004).

- [5] И.Е. Тыщенко, В.А. Володин. ФТП, **46**, 1309 (2012).
- [6] И.Е. Тыщенко, В.А. Володин, М. Фёльсков, А.Г. Черков, В.П. Попов. ФТП, **47**, 591 (2013).
- [7] K. Mitani, U.M. Gösele. Appl. Phys. A, **54**, 543 (1992).
- [8] I. E. Tyschenko, K. S. Zhuravlev, A. G. Cherkov, A. Misiuk, V.P. Popov. Sol. St. Phenomena, **108–109**, 477 (2005).
- [9] V. Gusakov. Mater. Sci. Semicond. Proc., **9**, 531 (2006).
- [10] N.H. Nickel, E.A. Schiff. Phys. Rev. B, **58**, 1114 (1998).
- [11] D.T. Britton, A. Hempel, M. Harting, G. Kogel, P. Sperr, W. Triftshauser, C. Arendse, D. Knoesen. Phys. Rev. B, **64**, 075403 (2001).
- [12] Y. Hishikava. J. Appl. Phys., **62**, 3150 (1987).
- [13] V. Paillard, P. Puech, M.A. Laguna, R. Carles, B. Kohn, F. Huisken. J. Appl. Phys. **86**, 1921 (1999).
- [14] E. Bustarret, M.A. Hachicha, M. Brunel. Appl. Phys. Lett., **52**, 1675 (1988).
- [15] G. Faraci, S. Gibilisco, P. Russo, A. Pennisi. Phys. Rev. B, **73**, 033307 (2006).
- [16] J. Zi, H. Büscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang, X. Xie. Appl. Phys. Lett., **69**, 200 (1996).
- [17] В.А. Володин, В.А. Сачков. ЖЭТФ, **143**, 100 (2013).
- [18] J. Gonzalez-Hernandez, R. Tsu. Appl. Phys. Lett., **42**, 90 (1983).
- [19] T. Okada, T. Iwaki, H. Kasahara, K. Yamamoto. Sol. St. Commun., **52**, 363 (1984).
- [20] B.C. Johnson, J.C. McCallum, A.J. Atanacio, K.E. Prince. Appl. Phys. Lett., **95**, 101911 (2009).

Редактор Т.А. Полянская

Effect of the hydrostatic pressure during annealing of silicon-on-insulator films implanted with high dose of hydrogen ions

*I.E. Tyschenko**, *V.A. Volodin*†*, *V.V. Kozlovski**,
*V.P. Popov**

* A.V. Rzhhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

† Novosibirsk State University,
630090 Novosibirsk, Russia

• Saint-Petersburg State Polytechnic University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract The properties of silicon-on-insulator films implanted with high dose of hydrogen ions (50 at%) and then annealed under hydrostatic pressure of 10.5 kbar were investigated by Raman spectroscopy. A high degree of localization of optical phonon obtained in the films annealed up to 1000°C is connected with the formation of silicon nanocrystals. It was observed that the activation energy of the structural transformations of dangling bonds in the films with high hydrogen concentration was independent on the annealing pressure. The activation energy of the growth of the crystalline phase obtained from the Raman spectra was about 1.5 eV and was independent on the pressure too. The effect of the hydrostatic pressure during annealing consisted in a reducing frequency ratio limiting the relaxation of the Si–Si bonds during lattice ordering.