

УДК 621.315.592

Формирование донорных центров при различных давлениях в кремнии, облученном ионами кислорода

© Е.П. Неустров*, И.В. Антонова, В.П. Попов, Д.В. Киланов, А. Мисюк[†]Институт физики полупроводников,
630090 Новосибирск, Россия* Якутский государственный университет,
677000 Якутск, Россия[†] Институт электронной технологии,
Варшава, Польша

(Получена 18 марта 1999 г. Принята к печати 5 апреля 1999 г.)

Исследованы донорные центры, формирующиеся в кремнии за областью непосредственного проникновения имплантированных ионов кислорода, в интервале температур $350 \div 550^\circ\text{C}$. Установлено, что имплантация ионов кислорода в кремнии, выращенном методом Чохральского, сопровождается при отжиге ускоренным введением термодоноров практически по всей толщине исследованных кристаллов. Воздействие гидростатического давления еще в большей степени ускоряет процесс формирования донорных центров. Полученные данные позволяют сделать вывод, что ускоренное введение доноров связано с диффузией из имплантированного слоя в объем кристалла радиационных дефектов с коэффициентом диффузии не менее $1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

Введение

Ионная имплантация является одним из основных методов контролируемого введения примесей в кремний. Внедрение ионов в кристаллы сопровождается образованием значительного количества радиационных дефектов, и прежде всего точечных дефектов — вакансий и межузельных атомов, обладающих высокой подвижностью даже при комнатной температуре [1].

Во многих технологических операциях при изготовлении приборов на основе Si используются термообработки при температурах $350 \div 550^\circ\text{C}$. Как известно, при данных температурах в кремнии, выращенном методом Чохральского (Cz-Si), вводятся донорные центры (термодоноры) [2,3]. При этом эффективность образования термодоноров (ТД) существенно зависит от содержания кислорода. До настоящего времени точная структура и механизм формирования этих центров не установлены. Согласно наиболее распространенной модели, ТД включает в себя собственный межузельный атом и цепочку из нескольких межузельных атомов кислорода [4,5].

Как следует из литературы, в настоящее время нет ясности в вопросе влияния предварительного облучения на процессы формирования ТД. Так, из работ по исследованию влияния нейтронного легирования и имплантации ионов водорода [6,7] следует, что облучение приводит к ускоренному формированию ТД. Кроме того было обнаружено [8], что предварительное электронное облучение приводит к ускоренной преципитации кислорода. С другой стороны, в работах по исследованию влияния облучения электронами или γ -квантами либо вообще не обнаружено воздействия облучения на кинетику образования термодоноров, либо, напротив, наблюдалось некоторое уменьшение скорости их формирования [9–11]. Хотелось бы обратить внимание, что в последних работах

исследовались случаи, когда радиационные дефекты вводятся равномерно по объему кристалла. Особенностью же ионной имплантации, использованной, например, в работе [7], является то, что дефекты вводятся в относительно узком слое и соответственно создаются условия для пространственного разделения радиационных дефектов. В результате влияния дефектов на формирование термодоноров может быть иным, чем при облучении, равномерно вводящем радиационные дефекты.

В работе [7] предполагается, что в процессе формирования ТД могут принимать участие, помимо атомов водорода, радиационные дефекты — вакансии, собственные межузельные атомы или межузельные атомы углерода, а также комплексы водорода с этими центрами. В данной работе исследуется влияние облучения кремния ионами кислорода на формирование донорных центров в температурном интервале $350 \div 550^\circ\text{C}$. Имплантация проведена с целью генерации радиационных дефектов в материале. Выбор ионов кислорода обусловлен возможным участием атомов кислорода в процессе формирования термодоноров.

Другим способом изменения концентрации собственных точечных дефектов в кристалле кремния является использование гидростатического давления при термообработках материала. В соответствии с данными работы [12] создание высокого давления при термообработке должно приводить к росту равновесной концентрации вакансий в кристалле, причем изменение становится существенным при величине давления около 1 ГПа и выше. Кроме того, согласно данным [12], происходит изменение их коэффициентов диффузии (увеличение для вакансий и уменьшение для межузельных атомов).

Цель данной работы состоит в исследовании влияния облучения ионами кислорода и воздействия гидростатического давления на процессы формирования донорных центров в кремнии.

Методика эксперимент

В качестве исследуемого материала были использованы кристаллы кремния, выращенные методом Чохральского ($Cz-Si$) и зонной плавки ($Fz-Si$) n -типа проводимости. $Cz-Si$ имел концентрацию кислорода $(7.5 \div 8) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и фосфора $(5 \div 7) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. В $Fz-Si$ концентрация кислорода была менее 10^{16} см^{-3} , а концентрация фосфора составляла $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Концентрации кислорода определены из данных инфракрасной (ИК) спектроскопии по известной полосе поглощения 1107 см^{-1} с использованием калибровочного коэффициента $2.45 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Толщина образцов составляла $\sim 450 \text{ мкм}$ для $Cz-Si$ и $\sim 350 \text{ мкм}$ для $Fz-Si$. Имплантация проводилась ионами кислорода (O^+) при комнатной температуре с энергией 200 кэВ в интервале доз от 10^{14} до 10^{17} см^{-2} . Проективный пробег ионов O^+ составлял 0.4 мкм . Термообработки проведены на воздухе в температурном интервале $200 \div 750^\circ\text{C}$ длительностью до 10 ч . Для части образцов отжиги были выполнены в условиях гидростатического давления (0.01 и 1.2 ГПа) в атмосфере аргона. Для исследований были использованы методики измерения эффекта Холла и вольт-фарядных характеристик. Для получения распределений вводимых центров по глубине образца вольт-фарядные измерения сочетались с травлением в растворе $\text{HF}:\text{HNO}_3$ в соотношении $1:100$ или в травителе CP4a .

Результаты

На рис. 1 показаны изменения концентрации носителей заряда в зависимости от времени термообработки в образцах $Cz-Si$ при разных дозах имплантации O^+ (кривые 2–5) и в контрольном (необлученном) образце (кривая 1). Размеры точек на представленных рисунках соответствуют погрешности измерений. Как видно

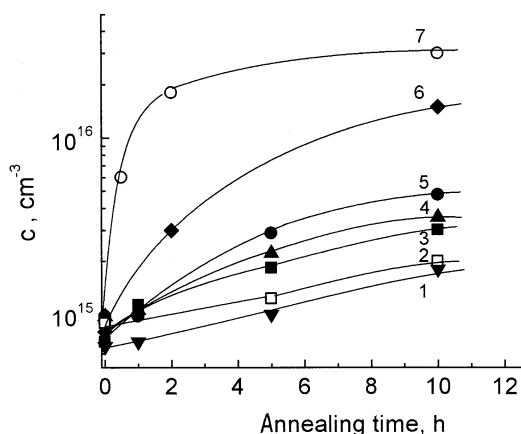


Рис. 1. Зависимости концентрации электронов (c) от времени отжига при 450°C , измеренные методом Холла, для кристаллов $Cz-Si$, имплантированных O^+ при атмосферном давлении (1–5) и гидростатическом давлении 1.2 ГПа (6, 7). Доза имплантации см^{-2} : 1, 6 — 0 (контрольные); 2 — $1 \cdot 10^{14}$; 3 — $1 \cdot 10^{15}$; 4, 7 — $1 \cdot 10^{16}$; 5 — $1 \cdot 10^{17}$.

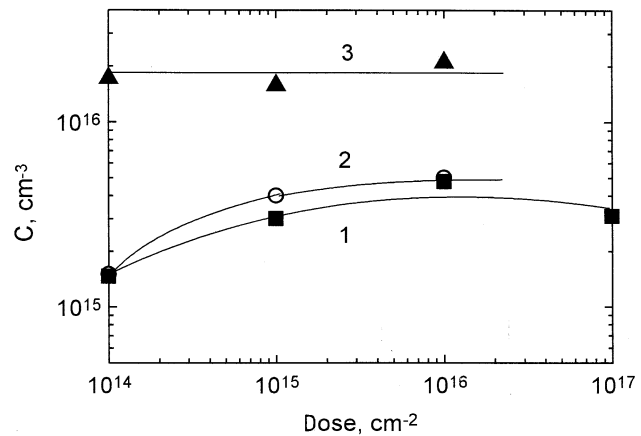


Рис. 2. Зависимость средней концентрации донорных центров (C) от дозы имплантации O^+ после отжига (450°C , 10 ч) при атмосферном давлении (1) и при гидростатических давлениях 0.01 (2) и 1.2 ГПа (3).

из рисунка, термообработка ионно-облученных образцов приводит к повышению концентрации электронов. При этом с ростом дозы облучения (до $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) наблюдается увеличение количества вводимых доноров. На этом же рисунке представлены зависимости для образцов, подвергнутых термообработке (ТО) в условиях высокого гидростатического давления (1.2 ГПа) — в контрольном образце (кривая 6) и облученном ионами кислорода (кривая 7). Видно, что воздействие гидростатического давления приводит к значительному увеличению концентрации электронов как для контрольных, так и для ионно-имплантированных образцов. Следует также обратить внимание на то, что концентрация носителей заряда после двойного воздействия имплантация + давление заметно превышает их суммарное количество в случае раздельного воздействия имплантации и давления.

Изменения средней концентрации электронов в объеме кристаллов в зависимости от дозы облучения показаны на рис. 2. Отжиг при атмосферном давлении (кривая 1) приводит к увеличению концентрации донорных центров (ДЦ) с выходом на насыщение при дозе облучения 10^{16} см^{-2} . К аналогичной зависимости приводит ТО при давлении 0.01 ГПа (кривая 2). Использование давления 1.2 ГПа сопровождается введением доноров в концентрации, близкой к значению концентрации насыщения при всех использованных дозах облучения (кривая 3).

Типичные распределения концентрации ДЦ по глубине для образцов, имплантированных ионами кислорода, после термообработки (450°C , 10 ч) при разных давлениях — атмосферном (10^{-4} ГПа), 0.01 и 1.2 ГПа , представлены на рис. 3. Надо отметить, что концентрация доноров в области непосредственного проникновения кислорода была значительно выше, что соответствует известным литературным данным (например, [13]). В соответствии с целью данной работы

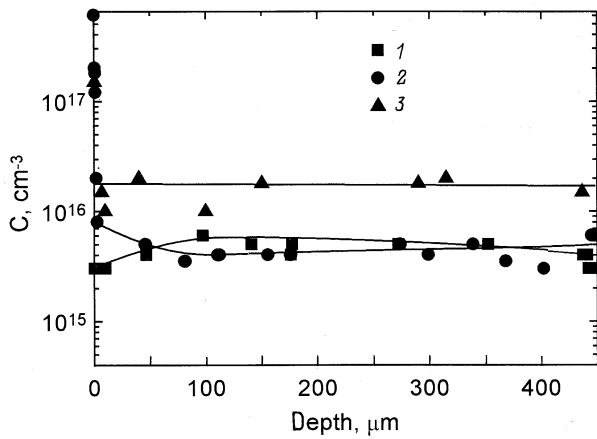


Рис. 3. Типичные распределения концентрации ДЦ (C) по глубине для образцов, имплантированных ионами кислорода дозой 10^{15} см^{-2} после термообработки (450°C , 10 ч) при разных давлениях — атмосферном (1), 0,01 (2) и 1,2 ГПа (3).

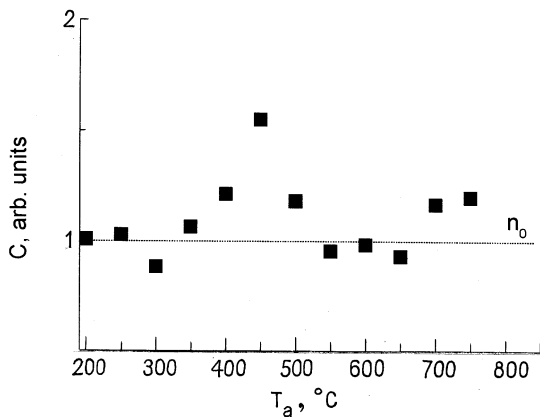


Рис. 4. Изменение концентрации ДЦ (C) для образцов, имплантированных ионами O^+ при дозе 10^{16} см^{-2} , в зависимости от температуры отжига (T_a) при атмосферном давлении и одинаковых временах термообработки (30 мин). n_0 — концентрация доноров в исходном материале.

основное внимание будет сосредоточено на областях кристалла, расположенных за областью непосредственного проникновения ионов. Как видно из рисунка, при данных условиях воздействия на кристаллы происходит практически равномерное распределение концентрации ДЦ по всей глубине кристаллов. Такой же характер распределения ДЦ наблюдался и в случае зависимости от времени отжига — равномерное распределение носителей заряда по глубине с повышением средней концентрации ДЦ при увеличении времени отжига от 1 до 10 ч как при воздействии гидростатического давления, так и при атмосферном давлении. Из рисунка видно, что распределение и величина объемной концентрации носителей заряда при малых давлениях (0,01 ГПа) и атмосферном давлении практически совпадают.

Отжиг (450°C , 2 ч) как при атмосферном, так и при гидростатическом давлении для аналогично облученных образцов $Fz\text{-Si}$ показал, что концентрация носителей заряда при ТО заметно не изменяется. Наблюдается лишь некоторое увеличение концентрации носителей заряда в приповерхностной области глубиной до $2 \div 3 \text{ мкм}$.

На рис. 4 представлено изменение концентрации ДЦ для образцов, имплантированных ионами O^+ дозой $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, в зависимости от температуры отжига при атмосферном давлении и одинаковых временах термообработки (30 мин). Как видно, ускоренное введение ДЦ имеет место в температурном интервале от 350 до 550°C с максимумом при $\sim 450^\circ\text{C}$. Дальнейшее увеличение температуры вызывает восстановление исходной концентрации носителей заряда. Некоторое увеличение концентрации ДЦ при температурах выше 650°C , скорее всего, связано с образованием "новых" термодоноров.

Обсуждение

Полученные результаты могут быть просуммированы следующим образом.

1) Образование ДЦ в ионно-имплантированном $Fz\text{-Si}$ за областью непосредственного проникновения ионов не наблюдается.

2) Имплантация ионов кислорода в кристаллы $Cz\text{-Si}$ при последующем отжиге приводит к ускоренному (по сравнению с исходным материалом) введению донорных центров во всем объеме кристалла.

3) Донорные центры при использованных временах термообработок вводятся равномерно по всей глубине кристалла.

4) Воздействие гидростатического давления приводит к возрастанию скорости введения ДЦ, причем в ионно-имплантированном кремнии количество образуемых ДЦ значительно превышает суммарную концентрацию ДЦ, вводимых при раздельном воздействии давления и облучения.

5) При высоких давлениях (1,2 ГПа) зависимость концентрации электронов от дозы облучения ионами кислорода выходит на насыщение уже при минимальной из использованных доз.

Наблюдаемые донорные центры, по-видимому, являются термодонорами. Это подтверждается как совпадением температурного интервала существования, так и отсутствием заметного изменения количества ДЦ в $Fz\text{-Si}$. Последний факт также указывает на участие кислорода в образовании донорных центров.

Зависимость концентрации ДЦ от дозы облучения ионами O^+ (рис. 1) указывает на то, что в их образовании принимают участие либо внедренные ионы, либо радиационные дефекты. Изменения концентрации термодоноров на глубинах, которые значительно превышают проецированный пробег ионов, по-видимому, означает, что дефекты, принимающие участие в образовании ДЦ, имеют большой коэффициент диффузии (D_0) в кремнии.

Проведенные оценки показали, что коэффициент диффузии подвижного компонента, ускоряющего введение ДЦ, должен иметь величину $\sim 1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. В работе [7] было показано, что имплантация ионов H_2^+ в Cz-Si приводит к ускоренному формированию термодоноров при температуре 450°C . При этом было сделано предположение, что увеличение скорости образования ТД может быть вызвано участием, помимо атомов водорода, радиационных дефектов — вакансий (V), собственных межузельных атомов (I), межузельных атомов углерода (C_I) или комплексами водорода с V или I . Коэффициенты диффузии V , I и C_I могут быть достаточно большими: $5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ [14], $10^{-8} \div 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ [15] и $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ [16] соответственно.

Коэффициент диффузии межузельного кислорода в кремнии при 450°C составляет по данным разных работ $\sim 1 \cdot 10^{-19}$ [17,18]. Даже с учетом ускоренной диффузии кислорода [18,19] D_0 не превышает $1 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$. В работе [20] сделано предположение, что большой коэффициент диффузии в кристаллах кремния может иметь молекула кислорода: $D_0 \simeq 2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ при 450°C . Кроме того, на D_0 кислорода может повлиять присутствие водорода в кристаллической решетке кремния за счет уменьшения энергии активации диффузии [21,22]. Однако отсутствие ускоренного формирования ДЦ в $Fz\text{-Si}$ означает, что имплантированный кислород, скорее всего, не принимает непосредственного участия в ускоренном введении ДЦ в объеме кристалла.

Обзор литературы показывает, что ускоренную генерацию термодоноров может вызвать присутствие атомов водорода в исходных кристаллах кремния [23–25]. Концентрация молекул водорода, присутствующих в кремнии как неконтролируемая примесь, может достигать $10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [26]. При выбранных температурах ТО возможно активирование водорода за счет распада молекул и образования электрически активных центров донорного типа с радиационными дефектами $\text{H}_I\text{-Si}_I$ и $\text{H}_I\text{-C}_I$ [27], причем последние могут иметь большой коэффициент диффузии, чем межузельный углерод. Следует отметить, что наблюдаемые концентрации доноров превышают концентрацию исходного водорода, что не позволяет объяснить причину ускоренного введения термодоноров только влиянием водорода. Тем не менее присутствие водорода может вносить дополнительный ускоряющий эффект в процесс образования донорных центров. Межузельный углерод, образующийся в результате взаимодействия межузельных атомов кремния с углеродом в замещающем положении, также может приводить к ускоренному образованию донорных центров в кремнии [16]. Как полагают авторы [16], это вызвано увеличением центров зарождения термодоноров.

Данные о роли вакансий в формировании ТД, встречающиеся в литературе, неоднозначны. В одних работах [28–30] высказываются предположения, что увеличение концентрации вакансий приводит к уменьшению скорости введения ТД. В то же время в других работах наблюдалась ускоренная преципитация кислорода при

введении вакансий, которые являются центрами зарождения преципитатов (см., например, [31]). Что касается собственных межузельных атомов, то, согласно наиболее распространенной модели термодонора, собственный межузельный атом является компонентом ТД [7,8]. Поэтому изменение концентрации собственных межузельных атомов, по-видимому, также может сказываться на скорости введения ТД.

Таким образом, исследование воздействия облучения ионами кислорода не позволяет исключить полностью какой-либо из рассмотренных центров, кроме ускоренно диффундирующих атомов кислорода, при объяснении причины ускоренного введения ТД.

Воздействие давления приводит к повышению равновесной концентрации вакансий и уменьшению концентрации межузельных атомов в кристаллической решетке, а также к изменению коэффициентов диффузии по сравнению с их значениями при атмосферном давлении [15]. Как показано в [15], коэффициент диффузии межузельных атомов уменьшается, а коэффициент диффузии вакансий возрастает. По-видимому, как при ионной имплантации, так и при воздействии гидростатического давления происходит насыщение объема материала вакансионными дефектами, что приводит к росту концентрации центров зарождения термодоноров. Таким образом, на основании данных работы [15] из рассмотренных выше дефектов более предпочтительным для объяснения оказывается влияние вакансий на ускоренное введение ТД.

Существенное различие скорости введения ДЦ при отжигах под давлением в ионно-имплантированном и исходном материалах еще раз наглядно показывает, что имплантация создает дополнительный канал ускоренного формирования ТД. Отсутствие аддитивности влияния давления и имплантации, скорее всего, обусловлено уменьшением интенсивности процесса аннигиляции вакансий и межузельных атомов в условиях высокого давления. В этом случае концентрация выживших дефектов и соответственно их поток в кристалле должны возрасти. Отжиг под давлением имплантированного кремния сразу обеспечивает концентрацию ТД $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что соответствует максимально наблюдаемым концентрациям ТД в кремнии. В результате даже при минимальной из исследованных доз облучения наблюдается выход на насыщение, и дальнейшее увеличение дозы не приводит к возрастанию концентрации ТД. Насыщение при дозе облучения $> 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (рис. 2) для образцов, отожженных при атмосферном давлении, по-видимому, связано с изменением характера дефектообразования при высоких дозах облучения. В результате этого изменяются доли собственных дефектов, диффундирующих при отжиге из имплантированной области в объем кристалла.

В заключение можно отметить, что полученные результаты позволяют сделать предположение об участии радиационных дефектов в процессе ускоренного формирования термодоноров. Ответственными за данный процесс, по-видимому, являются собственные точечные

дефекты (вакансии и(или) собственные межузельные атомы). Это предположение находит подтверждение в том, что наблюдается ускоренное формирование ТД при отжиге в условиях гидростатического давления. Как в случае ионной имплантации, так и при использовании в процессе отжига высоких гидростатических давлений влияние радиационных дефектов могло проявиться прежде всего за счет увеличения концентрации центров зарождения термодоноров.

Список литературы

- [1] V. Privetera, S. Coffa, F. Priolo, K.K. Larsen, S. Libertino, A. Carnera. Nucl. Instrum. Meth. B, **120**, 9 (1996).
- [2] W. Kaizer, H. Frisch, H. Reiss. Phys. Rev., **112**, 1546 (1958).
- [3] C.S. Fuller, J.H. Ditzenbergen, N.B. Hanny, E. Buchler. Phys. Rev., **96**, 883 (1954).
- [4] P. Deak, L.C. Snyder, J.W. Corbett. Phys. Rev. B, **45**, 11 612 (1992).
- [5] D. Mathiot. Appl. Phys. Lett., **51**, 904 (1987).
- [6] R. Pflueger, J.C. Corelli, J.W. Corbett. Phys. St. Sol. (a), **91**, k49 (1985).
- [7] V.P. Popov, E.P. Neustroev, I.V. Antonova, V.F. Stas, V.I. Obodnikov. *European MRS. Springer Meeting (1998)* paper AP9.
- [8] T. Hallberg, J.L. Lingstrom. J. Appl. Phys., **72** (11), 5130 (1992).
- [9] В.П. Маркевич, Л.И. Мурин. ФТП, **25**, 1737 (1991).
- [10] A. Henry, K. Saminadayar, J.L. Pautrat, N. Magnea. Phys. St. Sol. (a), **107**, 101 (1988).
- [11] В.В. Литвинов, Г.В. Пальчик, В.И. Уренев. ФТП, **24**, 367 (1990).
- [12] H. Park, K.S. Jones, J.A. Slinkman, M.E. Law. J. Appl. Phys., **78**, 3664 (1995).
- [13] S. Hahn, H.J. Stein, S.C. Chatas, F.A. Ponce. J. Appl. Phys., **72**, 1758 (1992).
- [14] G.D. Watkins. *Radiation Effects in Semiconductors* (Inst. of Phys., London–Bristol, 1977) [Conf. Ser., N 31] p. 221.
- [15] D. Eaglesham. Phys. World, **4**, 41 (1995).
- [16] Gr. Davies, E.C. Lightowles, R.C. Newman, A.C. Oates. Semicond. Sci. Technol., **2**, 524 (1987).
- [17] В.М. Бабич, Н.И. Блецкан, Е.Ф. Венгер. *Кислород в монокристаллах кремния* (Киев, Interpress LTD, 1997) гл. 3, с. 46.
- [18] H. Takeno, Y. Hayamizu, K. Miki. J. Appl. Phys., **84**, 3113 (1998).
- [19] T. Yoneda, K. Kajiyama, F. Tohjyou, Y. Yoshika, A. Ikeda, Y. Kisaka, T. Nishimura, Y. Kido. J. Appl. Phys., **36**, 7323 (1997).
- [20] U. Gözele, T.Y. Tan. Appl. Phys. A, **28** (1), 31 (1982).
- [21] R.C. Newman, J.H. Tucker, A.R. Broun, S.A. McQuaid. J. Appl. Phys., **70**, 3061 (1991).
- [22] L. Zhong, F. Shimura. J. Appl. Phys., **73**, 707 (1993).
- [23] П.Ф. Лугаков, В.В. Лукьяница. ФТП, **24**, 1721 (1990).
- [24] В.П. Маркевич, Л.И. Мурин. ФТП, **30**, 265 (1996).
- [25] H.J. Stein, S. Hahn. J. Electrochem. Soc., **142**, 1247 (1995).
- [26] Yu.V. Martynov, T. Gregorkiewicz, C.A.J. Ammerlaan. Phys. Rev. Lett., **74**, 2030 (1995).
- [27] P. Leary, R. Jones, S. Oberg. Phys. Rev. B, **57**, 3887 (1998).
- [28] D. Mathiot. Mater. Sci. Forum, **38–41**, 649 (1989).
- [29] M. Tajima, M. Warashina, H. Takena, T. Abe. Appl. Phys. Lett., **65**, 222 (1994).
- [30] В.П. Маркевич, Л.И. Мурин. ФТП, **22**, 324 (1988).
- [31] R. Falster, M. Pagani, D. Gambaro, M. Cornara, M. Olmo, G. Ferrero, P. Pichler, M. Lacob. Sol. St. Phenomena, **57–58**, 129 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

Creation of donor centers under diverse pressures in silicon after oxygen ion bombardment

E.P. Neustroev*, I.V. Antonova, V.P. Popov, D.V. Kilanov, A. Misuk⁺

Institute for Physics of Semiconductors,
630090 Novosibirsk, Russia

* Yakutia State University,
677000 Yakutsk, Russia

+ Institute of Electronic Technology,
Warsaw, Poland