

05;06;07

## Электролюминесценция ионно-имплантированных структур кремний-диоксид кремния

© А.П. Барабан, П.П. Конов, Л.В. Малявка, А.Г. Трошихин

Санкт-Петербургский государственный университет  
Научно-исследовательский институт физики,  
198904 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 6 октября 1999 г.)

Исследовались особенности электролюминесценции в ионно-имплантированных (имплантация ионов Ag осуществлялась в объем окисного слоя) и ионно-синтезированных (выполненных по технологии SIMOX) структурах Si-SiO<sub>2</sub>. Электролюминесценция регистрировалась в диапазоне 250–800 nm в системе электролит–диэлектрик–полупроводник при комнатной температуре. Установлено, что в результате ионной имплантации в объеме окисного слоя увеличивается концентрация существующих и происходит образование новых люминесцентных центров. Предложены природа центров и модели их образования.

Имплантация ионов в твердотельные структуры широко используется в последнее время как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах. Это обусловлено богатыми возможностями, которыми обладает имплантация, приводящая к заданным изменениям как структуры, так и атомных и электронных свойств твердых тел путем внедрения выбранных ионов на заданную глубину (определяется энергией ионов при имплантации). Это позволяет изменять тип и уровень легирования в приповерхностной области полупроводников, формировать замурованные окисные слои и объеме кремния (SIMOX-технология), существенно модифицировать электрофизические свойства диэлектрических слоев на поверхности полупроводников [1]. Одна из основных проблем, связанных с использованием ионной имплантации, заключается в изучении свойств и природы дефектов, образующихся в процессе ее реализации. В этом случае разработка оперативных и неразрушающих методов контроля за этим процессом является важной научной и практической задачей. Метод электролюминесценции (ЭЛ) является хорошо апробированным для исследования структур Si-SiO<sub>2</sub> и позволяет получать информацию о наличии, типе, пространственном распределении и концентрации дефектов в окисном слое по виду спектрального распределения и интенсивности характеристических полос [2].

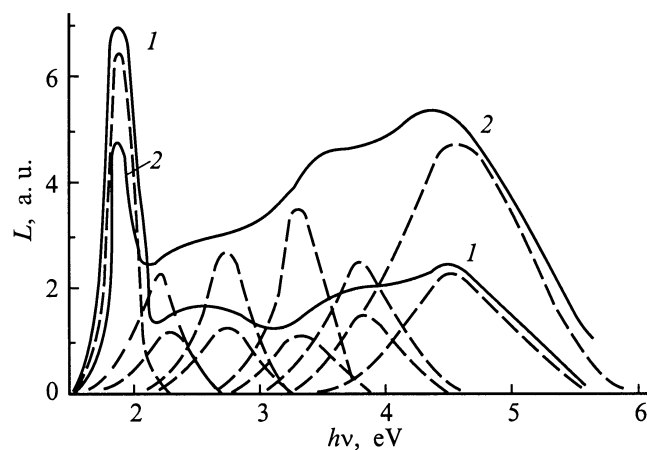
Цель настоящей работы заключалась в изучении особенностей ЭЛ в ионно-имплантированных и ионно-синтезированных структурах Si-SiO<sub>2</sub> и ее использовании для исследования природы и свойств дефектов, обусловленных ионной имплантацией.

ЭЛ регистрировалась в диапазоне 250–800 nm в системе электролит–диэлектрик–полупроводник [2], которая позволяла существенно повысить чувствительность метода ввиду использования прозрачного в этой области спектра полевого электрода (1 N водный раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Измерения выполнены в режиме счета фотонов при 293 K.

В настоящей работе исследовались структуры Si-SiO<sub>2</sub>, полученные 1) термическим окислением кремния

КДБ-10 (100) по стандартным технологиям; 2) по технологии SIMOX — путем имплантации ионов кислорода с энергией 190 keV (доза имплантации  $1.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) в объем кремния при температуре 650°C, последующего отжига при  $T = 1320^\circ\text{C}$  в течение 6 h и стравливания внешнего слоя кремния, что приводило к формированию слоя диоксида кремния толщиной 390 nm, 3 — термическим окислением кремния КЭФ-5 (100) во влажном кислороде при 950°C и подвергнутых имплантации ионов аргона. Энергия имплантированных ионов выбиралась так, чтобы максимум распределения внедренных ионов находился посередине окисного слоя, и составляла 130 keV. Имплантация осуществлялась с дозами  $10^{13} - 3.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . В ряде случаев после этого структуры подвергались быстрому термическому (фотонному) отжигу (БТО) при температурах 500–1100°C в течение 10 s.

На рис. 1 приведены спектры ЭЛ для структуры 1-го типа, полученных по различным технологиям. Ранее было установлено наличие в данном спектре характе-



**Рис. 1.** Спектры ЭЛ стандартных структур Si-SiO<sub>2</sub>, полученных термическим окислением кремния КДБ-10 (100): 1 — в парах воды при 950°C, 2 — в сухом кислороде при 1100°C.

ристических полос излучения с энергиями 1.9, 2.3, 2.7, 3.3, 3.8 и 4.6 eV, которые связаны с наличием различных дефектов в окисном слое и в области межфазовой границы Si-SiO<sub>2</sub> [2]. Показано, что центрами красной люминесценции, ответственными за ЭЛ в полосе 1.9 eV, являются локализованные во внешнем слое SiO<sub>2</sub> силанольные группы, а их концентрация и пространственное положение коррелируют с аналогичными характеристиками центров захвата для электронов [2]. В качестве центров люминесценции 2.3 eV выступает трехкоординированный кремний, локализованный вблизи границы Si-SiO<sub>2</sub>, а регистрируемая ЭЛ связана с внутрицентровыми переходами в его атомах, возбуждаемыми за счет взаимодействия с горячими электронами, образующимися в окисном слое [2]. Центры люминесценции, ответственные за ЭЛ в ультрафиолетовой (УФ) области спектра, локализованы вблизи границы Si-SiO<sub>2</sub> [2], однако их природа применительно к данным структурам окончательно не установлена.

Наибольший интерес в рамках настоящей работы представляет полоса ЭЛ 2.7 eV, которая в неимплантированных структурах наблюдается только в области электрических полей, приводящих к ударной ионизации матрицы SiO<sub>2</sub>. Область ее локализации не является постоянной и совпадает с максимумом вероятности ударной ионизации SiO<sub>2</sub> (определяется величиной напряженности электрического поля в окисном слое), т.е. с областью максимальной концентрации разорванных Si-O связей.

На рис. 2 представлен спектр ЭЛ структур 2-го типа. В данном спектре полностью отсутствует полоса ЭЛ 1.9 eV, что указывает на отсутствие в окисном слое силанольных групп. Это объясняется особенностью технологии формирования таких структур, исключающей проникновение в окисный слой фрагментов воды (водорода и гидроксильных групп).

Вместе с тем в спектре ЭЛ (в области электрических полей, не вызывающих ударную ионизацию) наблюдает-

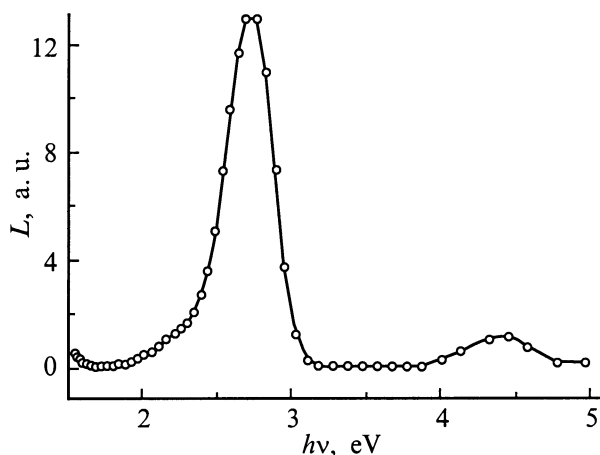


Рис. 2. Спектры ЭЛ структур Si-SiO<sub>2</sub>, сформированных по технологии SIMOX.

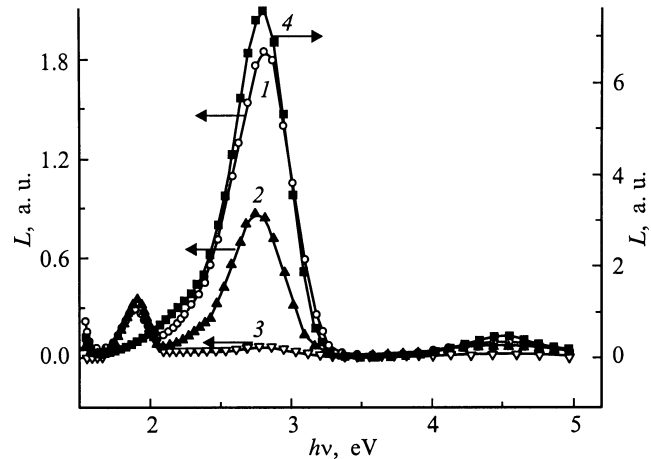


Рис. 3. Спектры ЭЛ структур Si-SiO<sub>2</sub>, имплантированных ионами Ar: 1 —  $D = 10^{13}$ , 2 —  $10^{14}$ , 3 —  $10^{16}$ , 4 —  $3.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ .

ся интенсивная полоса с энергией 2.7 eV, причем интенсивность ее практически не изменяется при травлении внешней половины окисного слоя. Это указывает на преимущественную локализацию ответственных за ее появление центров люминесценции в области границы Si-SiO<sub>2</sub>. Энергетическое положение и среднеквадратичная дисперсия данной полосы ( $0.35 \pm 0.05 \text{ eV}$ ) полностью идентичны аналогичным параметрам для неимплантированных структур. В УФ области спектра наблюдается одна полоса излучения с энергией  $4.4 \pm 0.1 \text{ eV}$ , хорошо аппроксимируемая гауссовым распределением со среднеквадратичной дисперсией  $0.4 \pm 0.1 \text{ eV}$ .

На рис. 3 приведены спектры ЭЛ структур 3-го типа. Видно, что спектры ЭЛ содержат три явно выраженные полосы ЭЛ. Полосы ЭЛ 1.9 и 2.7 eV имели то же энергетическое расположение и описывались теми же гауссианами, что и в исходных структурах, но в отличие от них полоса ЭЛ 2.7 eV возбуждалась в электрических полях, не приводящих к развитию ударной ионизации в окисном слое. В УФ области спектра ЭЛ аналогично структурам 2-го типа наблюдалась одна полоса излучения с энергией 4.4 eV, описываемая гауссовым распределением с той же среднеквадратичной дисперсией.

Было установлено, что интенсивность полосы ЭЛ 1.9 eV увеличивалась при увеличении дозы имплантации до  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , оставалась неизменной при дозе  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  и уменьшалась при дальнейшем увеличении дозы имплантации. Полосы ЭЛ 2.7 и 4.4 eV появлялись в спектрах имплантированных структур начиная с дозы  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Дальнейшее увеличение дозы имплантации до  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$  приводило к уменьшению интенсивностей этих полос излучения, которое сменялось их резким увеличением при переходе к дозе  $3.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . При этом отношении интенсивностей полос излучения 2.7 и 4.4 eV во всех случаях было неизменным.

Для определения областей локализации центров свечения были использованы зависимости интенсивностей

полос ЭЛ 1.9, 2.7 и 4.4 eV от толщины окисного слоя при его послыном стравливании. Было установлено, что центры свечения 1.9 eV, как и в случае неимплантированных структур, локализованы во внешней части окисных слоев. Увеличение дозы имплантации приводит к расширению области их локализации. Центры свечения, ответственные за полосы ЭЛ 2.7 и 4.4 eV, расположены в основном в области 30–140 nm от межфазовой границы Si–SiO<sub>2</sub>, причем максимум их распределения расположен ближе к границе с кремнием, чем максимум распределения имплантированного аргона. Увеличение дозы имплантации приводит к уширению распределения центров свечения и смещению его максимума ближе к границе с кремнием. БТО при увеличении температуры отжига приводил к уменьшению интенсивностей всех наблюдаемых полос ЭЛ.

Для установления природы дефектов, ответственных за ЭЛ в полосах 2.7 и 4.4 eV, рассмотрим процессы, происходящие в слоях диоксида кремния при ионной имплантации аргона. Диссипация энергии имплантированных ионов аргона осуществлялась за счет взаимодействия с атомной и электронной подсистемами окисного слоя. Взаимодействие с электронной подсистемой сопровождалось генерацией электронно-дырочных пар, с атомной подсистемой — структурными нарушениями матрицы SiO<sub>2</sub>. Во внешней части окисного слоя процессы диссипации энергии определялись в равной мере взаимодействием с электронной и атомной подсистемами. Для объема окисного слоя наиболее вероятным каналом диссипации энергии внедренного аргона было взаимодействие с атомной подсистемой, результатом которого являлись наибольшее количество разорванных Si–O связей вблизи максимума распределения внедренного аргона и смещение атомов Si и O в глубь окисла (по оценкам атомов O — на расстояние 80–170 nm, атомов Si — 30–70 nm от максимума распределения внедренного аргона). В результате этого процесса в объеме окисного слоя происходило формирование двух нестехиометрических областей SiO<sub>x</sub> с  $x > 2$  и  $x < 2$  [3]. При этом область обогащения кислородом ( $x > 2$ ) была расположена ближе к границе с кремнием вследствие больших смещений атомов кислорода по сравнению с атомами Si.

Формирование обедненной кислородом области SiO<sub>2</sub> сопровождалось образованием дефектов типа двухкоординированного по кислороду атома кремния (O<sub>2</sub> = Si:), которые, по нашему мнению, и являются центрами ЭЛ в полосах 2.7 и 4.4 eV. Ионная имплантация приводила к образованию таких дефектов за счет разрыва двух Si–O связей в одном кремниевом-кислородном тетраэдре и пространственного разнесения компонентов связей из-за большего смещения атомов кислорода в глубь окисного слоя. Согласно имеющимся литературным данным [4], для дефектов такого типа характерно наличие двух излучательных переходов с энергией 2.7 и 4.4 eV, энергия возбуждения которых составляет примерно 5 eV. Возбуждение данных центров свечения происходит за счет

их взаимодействия с горячими электронами, средняя кинетическая энергия которых в области электрических полей в SiO<sub>2</sub>, при которых происходила регистрация спектров ЭЛ, составляет также примерно 5 eV. Уменьшение интенсивностей полос ЭЛ 2.7 и 4.4 eV при внешних воздействиях (БТО) в этом случае объясняется частичным восстановлением в объеме окисного слоя разорванных кремниевых-кислородных связей, приводящим к уменьшению концентрации двухкоординированных по кислороду атомов кремния. Несомненный интерес вызывает немонокотное изменение интенсивности полос ЭЛ 2.7 и 4.4 eV при увеличении дозы имплантации. Данное обстоятельство указывает на немонокотное изменение концентрации дефектов типа = Si. При этом уменьшение концентрации данных дефектов при увеличении дозы имплантации, по-видимому, связано с частичным восстановлением разорванных связей из-за существенного уменьшения среднего расстояния между двумя образующимися при имплантации дефектами, которое сопровождается структурной перестройкой окисного слоя, связанной с изменением угла кремниевых-кислородных связей, появлением в объеме SiO<sub>2</sub> дефектов типа = Si = Si = и т.д. Наблюдаемое при максимальной дозе имплантации резкое увеличение интенсивности данных полос ЭЛ вновь указывает на образование дефектов типа двухкоординированного по кислороду атома кремния, которое в этом случае происходит в диэлектрическом слое, отличающемся по своему строению и свойствам от исходной матрицы SiO<sub>2</sub>. Подтверждением высказанного выше соображения является приведенное в [5,6] немонокотные зависимости изменения интенсивности полосы фотолюминесценции 2.7 eV при увеличении дозы имплантации кремния в окисный слой и при увеличении концентрации избыточного кремния в пленках диоксида кремния.

Отмеченные выше особенности поведения полосы ЭЛ 1.9 eV (которая связана с наличием силанольных групп в окисном слое) свидетельствуют о существенной трансформации атомного строения внешней части окисного слоя, вызываемой ионной имплантацией. Увеличение концентрации и области локализации силанольных групп связано с их образованием в области торможения ионов аргона за счет разрыва Si–O связей и их последующего замыкания водородом и/или гидроксильными группами, локализованными в окисном слое или диффундирующими из внешней среды. Этот процесс приводит к увеличению концентрации электронных ловушек во внешней части окисного слоя и определяется дозой имплантированного аргона.

В случае структур Si–SiO<sub>2</sub>, полученных по SIMOX-технологии, наличие в спектре ЭЛ полос излучения 2.7 и 4.4 eV также связывается с образованием дефектов типа двухкоординированного по кислороду атома кремния (= Si:). Однако в этом случае образование таких дефектов, по-видимому, связано с формированием кремниевых кластеров вблизи границы Si–SiO<sub>2</sub> в процессе изготовления структур.

Таким образом, использование ЭЛ позволяет эффективно и оперативно (время получения одного спектра менее 10 min) исследовать ионно-имплантированные структуры Si-SiO<sub>2</sub> и получать информацию об их структурных и электрофизических свойствах.

## Список литературы

- [1] *Russel X., Pyge I.* Ионная имплантация. М.: Наука, 1983. 360 с.
- [2] *Барабан А.П., Булавинов В.В., Коноров П.П.* Электроника слоев SiO<sub>2</sub> на кремнии. Л.: изд-во ЛГУ, 1988. 304 ч.
- [3] *Garido B., Samitier J., Bota S.* et al. // *J. Non-Crystalline Solids.* 1995. Vol. 187. P. 101–105.
- [4] *Skuja L.N., Streletsky A.N., Pakovich A.B.* // *Sol. St. Commun.* 1984. Vol. 50. N 12. P. 1069–1072.
- [5] *Skorupa W., Yankov R.A.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. Vol. 68. N 17. P. 2410–2412.
- [6] *DiMaria D.J., Kirtley J.R.* et al. // *J. Appl. Phys.* 1984. Vol. 56. N 2. P. 401–416.