03

Локализация атомов углерода и протяженные нарушения в кремнии, имплантированном ионами C⁺, B⁺ и совместно C⁺ и B⁺

© М. Jadan¹, А.Р. Челядинский², В.Б. Оджаев²

¹ Tafila Technical University, Tafila, Jordan ² Белорусский государственный университет, Минск, Белоруссия E-mail: muhanad_jadan@yahoo.com, chelyadinski@bsu.by (Поступила в Редакцию 18 июня 2012 г.)

Показана возможность управления локализацией внедряемого углерода по узлам и междоузлиям в кремнии непосредственно во время имплантации. Методом просвечивающей электронной микроскопии исследовано образование остаточных протяженных нарушений в кремнии, имплантированном ионами C^+ , B^+ и совместно ионами C^+ и B^+ . Установлено, что формирование остаточных нарушений может быть подавлено благодаря аннигиляции точечных дефектов на атомах С (эффект Воткинса). Положительный эффект достигается при локализации внедряемого углерода по узлам решетки, что обеспечивается его имплантацией с эффективной плотностью тока сканирующего пучка ионов не ниже $1.0 \, \mu \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

1. Введение

В слоях кремния накопленные в процессе ионной имплантации радиационные дефекты при последующей термообработке перестраиваются в остаточные протяженные нарушения типа стержнеобразных дефектов, дефектов упаковки, дислокационных петель. Эти нарушения имеют междоузельную природу. Они вносят глубокие уровни в запрещенную зону кремния, в значительной степени влияя на генерационно-рекомбинационные процессы в ионно-легированных структурах, и тем самым существенно ухудшают параметры полупроводниковых приборов и интегральных схем, а также процент выхода годных изделий микроэлектроники [1]. Управление процессом кластеризации точечных дефектов важно как с точки зрения подавления образования нежелательных протяженных нарушений, так и целенаправленного формирования определенных структур, например, комплексов из трех междоузельных атомов Si с высоким квантовым выходом люминесценции [2] и возможностью создания на кремнии оптоэлектронных устройств. Интерес представляет влияние кластеризации собственных точечных дефектов на преципитацию примесей при высоком уровне легирования тонких слоев кремния [3].

Одним из способов подавления образования остаточных нарушений в имплантированных слоях кремния является дополнительная имплантация в них углерода [4-6]. В этих работах установлено, что для того, чтобы атомы С являлись ловушками для избыточных междоузельных атомов Si, их необходимо перевести в узлы решетки кремния. Для этого предлагается слои с внедренным углеродом дополнительно имплантировать более тяжелыми ионами (например, Si) для их аморфизации. Затем необходимо провести быструю рекристаллизацию слоя, в ходе которой атомы углерода располагаются в узлах решетки в концентрациях, превышающих предел растворимости. После этого в слои кремния имплантируется электрически активная примесь (В или Р). Такое количество дополнительных операций делает этот метод затруднительным для практического использования. Данные по локализации в решетке кремния внедряемых примесей непосредственно при имплантации существенно различаются, и причина различий остается невыясненной [7,8].

Целью работы являлось исследование локализации имплантированного углерода в решетке кремния и образования остаточных нарушений в слое внедрения в зависимости от условий имплантации C^+ , а также двойной имплантации ионов C^+ и B^+ .

2. Методика эксперимента

Исследования выполнены на кристаллах кремния, легированного фосфором, с удельным сопротивлением $0.5 \,\Omega \cdot \mathrm{cm}$. Имплантация ионов C⁺ и B⁺ с энергией 45 keV проводилась сканирующим пучком с эффективной плотностью тока в пучке ионов от 0.05 до $1.5 \,\mu\mathrm{A} \cdot \mathrm{cm}^{-2}$ на ускорителе типа "Везувий". Имплантированные структуры проходили термообработку при температуре 900°C в течение 15 min в атмосфере аргона. Остаточные нарушения изучались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Исследования выполнены на электронном микроскопе ЭМ-125.

Распределение внедряемого углерода по узлам и междоузлиям изучалось рентгенодифракционным методом в режиме двухкристального спектрометра при параллельном расположении кристалла-монохроматора и исследуемого образца. Исследовалась дифракция излучения $CuK\alpha_1$ от плоскостей (111) в четвертом порядке отражения. Точность определения изменения периода решетки кристалла составляла $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ nm.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 представлены микрофотографии ПЭМпластин кремния, имплантированных ионами C⁺ дозой $6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ сканирующим пучком с эффективной плотностью тока ионов $0.05 \,\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}(a)$ и $1.5 \,\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}(b)$ и отожженных при температуре 900°C в течение 15 min. Видно, что в кремнии, имплантированном сканирующим пучком с низкой плотностью тока ионов ($0.05 \,\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), при последующем отжиге образуются остаточные нарушения. Их плотности порядка 10^7 cm^{-2} . В случае имплантации ионов C⁺ с эффективной плотностью $1.5 \,\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ остаточные дефекты не выявляются.

На рис. 2 показаны микрофотографии ПЭМ кремния, имплантированного ионами В⁺ дозой 6 · 10¹⁴ cm⁻² (*a*), и кремния, имплантированного последовательно ионами C⁺ и В⁺ дозами 6 · 10¹⁴ cm⁻² (*b*). Имплантация обоих ионов проводилась сканирующим пучком с эффективной плотностью тока ионов 1.5 μ A · cm⁻². В случае имплантации только ионов В⁺ плотность дислокационных петель в слое составляет порядка 1 · 10⁹ cm⁻². В слоях



Рис. 1. Микрофотографии кремния, имплантированного ионами C⁺, $\Phi = 6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, сканирующий пучок. Эффективные плотности тока ионов J_{eff} , $\mu A \cdot \text{cm}^{-2}$: a = 0.05, b = 1.5.



Рис. 2. Микрофотографии кремния, имплантированного ионами: B⁺, $\Phi_{\rm B} = 6 \cdot 10^{14} \, {\rm cm}^{-2}$, $J_{\rm eff} = 1.5 \, \mu {\rm A} \cdot {\rm cm}^{-2}$ (*a*), C⁺, B⁺, $\Phi_{\rm C,B} = 6 \cdot 10^{14} \, {\rm cm}^{-2}$, $J_{\rm eff} = 1.5 \, \mu {\rm A} \cdot {\rm cm}^{-2}$ (*b*).



Рис. 3. Зависимость периода решетки кремния от плотности тока ионов $C^+, \Phi = 4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

кремния, созданных двойной имплантацией C⁺ и B⁺, остаточные нарушения не выявляются.

На рис. З представлены зависимости изменения периода решетки в слое кремния Δa от плотности тока ионов углерода J_{eff}. С ростом плотности тока от 0.05 до $1.5 \,\mu \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ изменение периода решетки имплантированного слоя уменьшается. Наблюдаемые изменения периода решетки кремния обусловлены радиационными дефектами, которые увеличивают период решетки кремния, а также атомами углерода, которые при расположении в узлах сжимают решетку кремния. Последнее обусловлено тем, что ковалентный радиус атома С (0.07 nm) меньше радиуса атома Si (0.1175 nm). Полагая, что данная зависимость периода решетки от плотности тока ионов определяется локализацией углерода по узлам и междоузлиям, можно оценить из Δa и соотношения ковалентных радиусов атомов примеси и решетки разницу в концентрациях углерода в узлах решетки при различных плотностях тока ионов J_{eff}. Для J_{eff} 0.05 и $1.0 \mu A \cdot cm^{-2}$ она составляет $1.9 \cdot 10^{19} cm^{-3}$, что соответствует средней концентрации углерода в слое внедрения. Из этого следует, что при $J_{\rm eff} = 1.0 \,\mu {\rm A} \, {\rm cm}^{-2}$ практически весь внедренный углерод располагается в узлах решетки. Одинаковые значения Δa при $J_{\rm eff}$ 1.0 и $1.5 \mu A \cdot cm^{-2}$ также могут быть объяснены тем, что весь внедренный углерод располагается в узлах решетки при этих значениях J_{eff}. Содержание углерода в узлах решетки кремния в зависимости от плотности тока ионов представлено в таблице.

Содержание N_S^C внедренного углерода в узлах решетки кремния в зависимости от плотности тока ионов $J_{\rm eff}$

$J_{\rm eff}, \ \mu {\rm A} \cdot {\rm cm}^{-2}$	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	1.5
$N_{S}^{C},\%$	0	30	47	70	100	100

Подавление образования остаточных нарушений с помощью углерода связывается авторами [4–6] с тем, что атомы углерода являются ловушками для междоузельных атомов Si. Предполагалось, что для компенсации упругих напряжений вокруг атома углерода в узле решетки вследствие несовпадения ковалентных радиусов атомов C и Si в деформированной сфере вокруг атома C располагается один или более [4,9,10] междоузельных атомов Si. Тем самым, по мнению авторов, эти избыточные атомы Si не участвуют в образовании остаточных нарушений. Такое объяснение вызывает сомнение, так как междоузельные атомы Si, собирающиеся вокруг атомов C, должны были бы проявляться в исследованиях методом резерфордовского обратного рассеяния в кремнии, имплантированном ионами C⁺ и отожженном [5].

Но эти слои проявляют себя как бездефектные. Следует отметить, что существование гантельной конфигурации Si G-12 [11] из атомов C и Si не может свидетельствовать в пользу представления об атоме углерода, как центре агломерации атомов Si. В этой конфигурации вытесненный из узла междоузельный атом углерода образует гантель с атомом решетки, сдвигая его из узла так, что узлу принадлежит гантель C-Si. Более того, эта гантель разваливается при 65°C, и освобожденный междоузельный атом углерода С_i мигрирует к атому углерода в узле решетки C_s с образованием комплекса $C_s - C_i$ (ЭПР-центр Si-G11 [11]).

Положительный эффект углерода может быть связан с тем, что образующиеся при распаде комплексов междоузельные атомы Si расходуются на процесс замещения, т. е. вытеснение атомов углерода из узлов в междоузлия с расположением избыточного атома Si в узле. Это известный эффект Воткинса, и он был установлен для примесей B, Ga, Al [12] и C [11].

Если вытесненный из узла атом *C* захватывается затем на вакансию, то он снова готов быть ловушкой для атомов Si. Процесс аннигиляции дефектов может быть записан следующими реакциями:

$$C_S + Si_I \to C_I, \quad C_I + V \to C_S$$
 (1)

где C_S — атом углерода в узле решетки, C_I — атом углерода в междоузлии, Si_I — атом Si в междоузлии, V — вакансия. Параллельно с этими процессами может идти образование из избыточных атомов Si протяженных нарушений. Эти процессы являются конкурирующими.

Существенное различие в плотностях остаточных нарушений в кремнии, имплантированном ионами C⁺ при различных плотностях тока ионов (рис. 1), очевидно можно связать с различием в локализации внедряемого углерода. Из таблицы видно, что доля углерода в узлах решетки изменяется от 100% при $J_{\rm eff} = 1.0 \,\mu {\rm A} \cdot {\rm cm}^{-2}$ до 0 при $J_{\rm eff} = 0.05 \,\mu {\rm A} \cdot {\rm cm}^{-2}$. При большой плотности тока ионов C⁺ остаточные нарушения не образуются и при двойной имплантации (рис. 2). В работе [6] при совместной имплантации ионов C⁺ и Si⁺ не получили положительного результата по подавлению образования остаточных нарушений. Авторы предположили, что при имплантации углерод располагается преимущественно в междоузлиях. И, по их мнению, только путем аморфизации слоя и последующей его рекристаллизации углерод можно перевести в узлы решетки. В работе [6] плотность тока ионов C⁺ составляла $0.025 \,\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, и согласно нашим результатам по зависимости локализации примеси от плотности тока ионов углерод должен был располагаться в междоузлиях.

Рост количества атомов углерода в узлах решетки с ростом плотности тока ионного пучка обусловлен, во-первых, повышением мгновенной концентрации вакансий. Следует отметить, что при комнатной температуре вакансии в кремнии являются подвижными в нейтральном зарядовом состоянии они становятся подвижными при температуре 140 K, в отрицательном зарядовом состоянии — при 80 K [13]. Кроме того, с ростом плотности тока ионов вследствие повышения уровня ионизации в слое внедрения подавляется процесс вытеснения примесей из узлов решетки междоузельными атомами кремния [14].

Эффективность введения устойчивых радиационных дефектов в кремнии при имплантации легких ионов С+ или В⁺ равна порядка 1, т.е. на один падающий ион образуется один устойчивый дефект [15]. При двойной имплантации число дефектов будет превышать число атомов углерода. Тем не менее, остаточные дефекты не образуются. Это обстоятельство указывает на то, что в среднем каждый атом углерода участвует более одного раза в реакции замещения по Воткинсу, т.е. в аннигиляции междоузельных атомов Si участвуют не только атомы С, изначально локализованные в узлах решетки, но и захватываемые в процессе отжига на вакансии. С этим согласуются и результаты по образованию остаточных нарушений при низких плотностях $(0.05\,\mu {\rm A}\cdot {\rm cm}^{-2})$ тока имплантации ионов C⁺. В этом случае остаточные дефекты образуются, но их плотность существенно меньше, чем в кремнии, имплантированном ионами В⁺, хотя для этих ионов исходные концентрации радиационных дефектов, из которых формируются остаточные нарушения, практически одинаковы [15]. Это значит, что при термообработке часть атомов углерода успевает расположиться на избыточных вакансиях и затем участвовать в реакции замещения. В работе [5] авторы пришли к выводу, что в кремнии, имплантированном только ионами С+, при последующей термообработке остаточные дефекты не образуются. Но в этой работе не сообщается о плотности тока ионов С⁺. Очевидно она была достаточно высокой, чтобы углерод был локализован преимущественно в узлах решетки.

Движущей силой образования остаточных нарушений является пересыщение междоузельными атомами Si. Поэтому очень важно расположение атомов углерода изначально в узлах решетки. В силу большого сечения реакции замещения по Воткинсу [12] уже в первые моменты отжига существенно падает уровень пересыщения точечными дефектами, что снижает эффективность формирования протяженных нарушений. Далее параллельный процесс захвата вытесненного из узлов углерода на вакансии способствует дальнейшему проте-

углерода на вакансии способствует дальнейшему протеканию процесса аннигиляции междоузельных атомов Si, но уже при существенно меньшем уровне пересыщения точечными дефектами. Следует отметить, что в кремнии, имплантированном последовательно ионами С и В, удваивается концентрация точечных дефектов не только межузельного типа, но и вакансионного. В работе [16] установлено, что в кремнии, имплантированном легкими ионами и ионами средних масс, концентрации устойчивых радиационных дефектов вакансионного типа (преимущественно дивакансии) и междоузельного (Si-P6-, Si-B3-центры) соизмеримы. При большом пересыщении вакансионными дефектами растворимость углерода по узлам может увеличиваться. В силу этого в случае двойной имплантации С и В выполняются условия для аннигиляции дефектов согласно реакциям (1).

Необходимо отметить, что атомы бора также являются ловушками для междоузельных атомов Si через эффект Воткинса. В опытах Воткинса [12] в кремнии, облученном электронами, число вытесненных из узлов атомов В равнялось числу выбитых атомов Si. Ho, как видно из рис. 1, а и 2, а, при одной и той же дозе ионов $(6 \cdot 10^{14} \, \text{cm}^{-2})$ плотность протяженных дефектов в кремнии, имплантированном ионами В⁺, на два порядка выше, чем в кремнии, имплантированном ионами С⁺, т.е. эффективность подавления образования остаточных нарушений атомами бора существенно меньше, чем атомами углерода. Это может быть связано не только с несколько меньшим сечением реакции замещения бора по сравнению с углеродом [14]. В кремнии, имплантированном ионами В⁺, при термообработке образуются комплексы радиационных дефектов, включающие в свой состав атомы бора [17]. Отжигаются эти дефекты в температурном интервале 700-900°С (стадия изохронного отжига). Концентрация этих дефектов, начиная с дозы $1 \cdot 10^{14}$ cm⁻², растет квадратично с дозой имплантации. Связывание атомов бора в эти термостабильные комплексы уменьшает тем самым эффективность бора как центра аннигиляции междоузельных атомов Si при отжиге.

4. Заключение

Таким образом, плотности остаточных протяженных нарушений, образующихся из точечных радиационных дефектов в кремнии, имплантированном ионами C^+ или совместно ионами C^+ и B^+ , зависят от условий имплантации. Образование протяженных нарушений (стержнеобразные дефекты, дефекты упаковки) может быть подавлено в результате аннигиляции междоузельных атомов Si на примесях C (эффект Воткинса). Положительный эффект достигается, если внедряемые атомы углерода располагаются в узлах решетки. Локализация атомов C в узлах зависит от плотности тока имплантаM. Jadan, A.P. Челядинский, В.Б. Оджаев

ции и может составлять около 100% при эффективной плотности тока ионов не менее $1.0 \,\mu A \cdot cm^{-2}$.

Список литературы

- [1] R. Liefting. IEEE Trans. Electron Dev. ED-41, 50 (1994).
- [2] R. Jones, T.A.G. Eberliein, N. Pinho, B.J. Coomer, J.P. Goss., P.R. Briddon, S. Oberg. Nucl. Instr. Meth. B 186, 10 (2002).
- [3] К.В. Феклистов. Л.И. Федина, А.Г. Черков. ФТП. **44**, 302 (2010).
- [4] H. Wong, N.W. Cheung, P.K. Chu, J. Liu, J.W. Appl. Phys. Lett. 52, 1023 (1988).
- [5] J.R. Liefting, J.S. Custer, F.W. Saris. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 235, 179 (1992).
- [6] T.W. Simpson, R.D. Goldberg, I.V. Mitchell. Appl. Phys. Lett. 67, 2857 (1995).
- [7] J.C. North, W.M. Gibson. Appl. Phys. Lett. 16, 126 (1970).
- [8] L.E. Eriksson, J.A. Davis, J.E. Denhartog. Can. Nucl. Tech. 5, 40 (1966).
- [9] F. Cristiano, C. Bonafos, A. Nejim, S. Lombardo, D. Omrim Alquier, A. Martinez, S.U. Campisano, P.L.F. Hemment, A. Claverie. Nucl. Instr. Meth. B. 127–128, 22 (1997).
- [10] N.E.B. Cowern, W. Vandervorst. Appl. Phys. Lett. 68, 1150 (1996).
- [11] G.D. Watkins, K.L. Brower. Phys. Rev. Lett. 36, 1329 (1976).
- [12] G.D. Watkins. In: Radiation damage and defects in semiconductors: Proc. of Intern. Conf. Reading. England. 1972. Conf. Ser. Inst. of Phys. N 16. Institute of Physics. London (1973). P. 228.
- [13] G.D. Watkins, J.R. Troxell. Phys. Rev. Letts. 44, 593 (1980).
- [14] В.И. Плебанович, А.И. Белоус, А.Р. Челядинский, В.Б. Оджаев. ФТТ. 50, 1378 (2008).
- [15] J.K. Hirvonen, F.H. Eisen. Appl. Phys. Lett. 19, 14 (1971).
- [16] M. Jadan, N.I. Berezhnov, A.R. Chelyadinskii. Phys. Status Solidi. B 189, 1 (1995 K1).
- [17] В.Ф. Стельмах, В.Д. Ткачев, А.Р. Челядинский. ФТТ. 20, 2196 (1978).