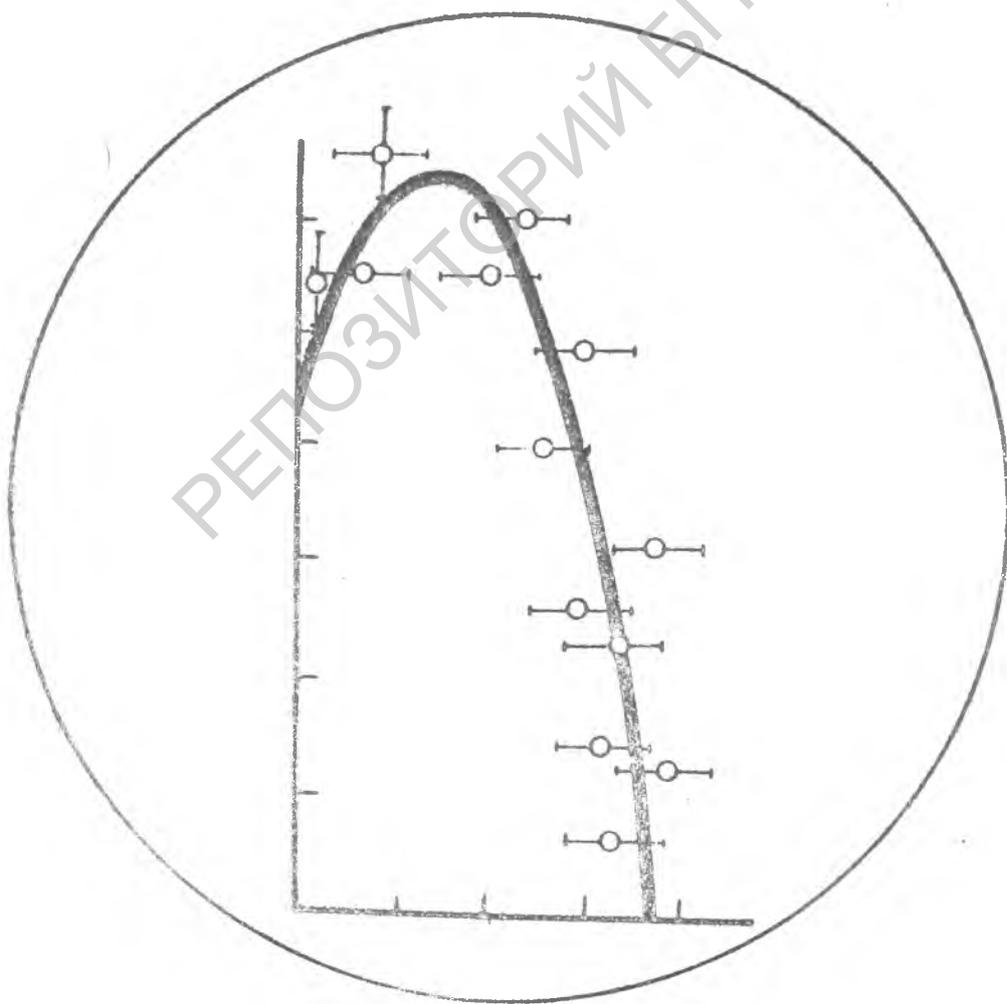


PROCEEDINGS  
OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE  
ON ION IMPLANTATION  
IN SEMICONDUCTORS

P O L A N D      L U B L I N   9 - 1 2   S e p t e m b e r   1 9 7 4

VOL.1



## ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ УГЛЕРОДА

Гуманский Г.А., Мудрый А.В., Патрин А.А., Ташлыков И.С., Шамаль В.А.,  
Белорусский государственный университет имени В.И.Ленина,  
Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем  
при Белгосуниверситете имени В.И.Ленина, Минск, СССР

В работе излагаются основные результаты исследования дефектообразования при имплантации кремния ионами углерода с  $E = 30+40$  кэВ и интегральными потоками до  $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

Используя ориентационную зависимость Резерфордского рассеяния были получены спектры обратно рассеянных ионов гелия при ориентировании оси  $\langle 111 \rangle$  исследуемого кристалла в направлении пучка ионов и при случайной ориентации кристалла. На основании полученных спектров проведён анализ профиля распределения дефектов, дана количественная оценка степени повреждения кристалла, показано распределение углерода по глубине в имплантированном слое.

На основании анализа низкотемпературных спектров люминесценции и оптического поглощения установлена природа дефектов, формирующихся при внедрении ионов углерода (дивакансии, 5-вакансионные комплексы и др.) Изохронный отжиг в интервале температур  $0-900^\circ\text{C}$  позволил изучить кинетику перестройки ряда дефектов.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование природы радиационных нарушений, возникающих при внедрении ионов в твёрдые тела представляет большой практический и научный интерес [1,2,3]. Данная работа посвящена изуче-

нию природы дефектов, образуемых в кремниевых подложках при внедрении ионов углерода. Идентификация и установление типа дефектов проведены с использованием разных экспериментальных методов: ионометрия, фотолюминесценции, оптического поглощения и электрических измерений.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовались монокристаллы кремния легированные бором и фосфором ( $\rho = 2-200$  ом·см), полученные бестигельной зонной плавкой (концентрация атомов кислорода меньше  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>) и тянутые из расплава в кварцевом тигле (концентрация атомов кислорода  $7 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>). Внедрение ионов  $^{12}\text{C}$  разных энергий (30-40 кэв) в интервале доз  $6 \times 10^{12} - 6 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> проводилось при комнатной температуре.

При проведении ионометрических исследований в отделе прикладной физики-2 Иенского университета им. Ф. Шиллера выполнялись следующие условия. Пучок анализирующих ионов гелия с  $E_0 = 1,4$  мэв имел расходимость не более  $10^{-2}$  градуса, его диаметр при падении на кристалл составлял 0,7 мм. Ток пучка при снятии спектров не превышал значения 9 нА, а общий перенесённый заряд за время снятия одного спектра имел величину 5 мкКл. Нами снимались осевые спектры при ориентировании оси  $\langle 111 \rangle$  кристалла в направлении пучка и спектры при случайной ориентации кристалла. Применение двухосевого гониометра позволяло получать совпадение любой оси кристалла с желаемым направлением с точностью выше 0,05°. Регистрация рассеянных под углом  $160^\circ$  к первоначальному направлению ионов гелия осуществлялась полупроводниковым детектором с энергетическим разрешением 15 кэв.

Исследование спектров излучательной рекомбинации монокристаллов кремния проводилось в диапазоне температур 4,2 - 120°К.

Облучённые образцы помещались в криостат, охлаждались до необходимой температуры и возбуждались в "собственной" области светом ксеноновой лампы ДКСШ-1000. ИК-излучение, возникающее в следствии рекомбинации неравновесных носителей тока на дефектах структуры кристаллической решётки кремния, анализировалось решёточным монохроматором и детектировалось охлаждаемым ИК-приёмником излучения (РbS, германиевый фото-диод).

Спектры пропускания в области от 1 до 2,5 мк снимались с использованием дифференциальной методики при комнатной и азотной температурах. 20-минутный изохронный отжиг образцов от комнатной температуры до 900°C проводился в вакууме  $10^{-5}$  мм.рт.ст. с интервалом 50°.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. ИОНОМЕТРИЯ

Полученные спектры обратно рассеянных ионов гелия представлены на рисунке 1.

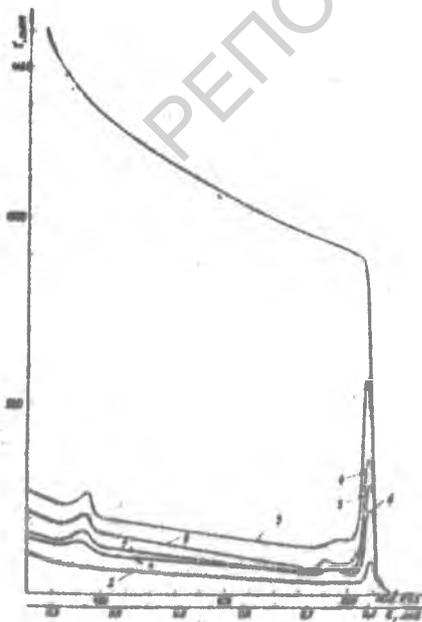


Рис. 1

Спектры обратно рассеянных ионов гелия с  $E_0 = 1,4$  мэв. 1-случайный; осевые: 2- до имплантации; 3- после имплантации; после отжига 4-650°C; 5-750°C; 6-900°C.

На рисунке 2 показаны профили распределения дефектов, расчёт которых проведён по методу, предложенному в работе [4]. Обращает на себя внимание малая глубина залегания дефектов в им-

плантационном кристалле и незначительное их содержание в олове ( $n_g = 6,7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ), хотя легирование проводилось ионами углерода с  $E = 30 \text{ кэВ}$  ( $R_p = 1060 \text{ \AA} [5]$ ) и интегральным потоком  $\Phi = 3,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Повидимому, значительная часть дефектов отожглась уже в процессе легирования в результате радиационно-стимулированного отжига (в данном эксперименте легирование длилось более 20 часов), из-за чего максимум пика дефектов сместился к самой поверхности. В результате распыления поверхности, о чём говорится ниже, глубина расположения дефектов также уменьшается.

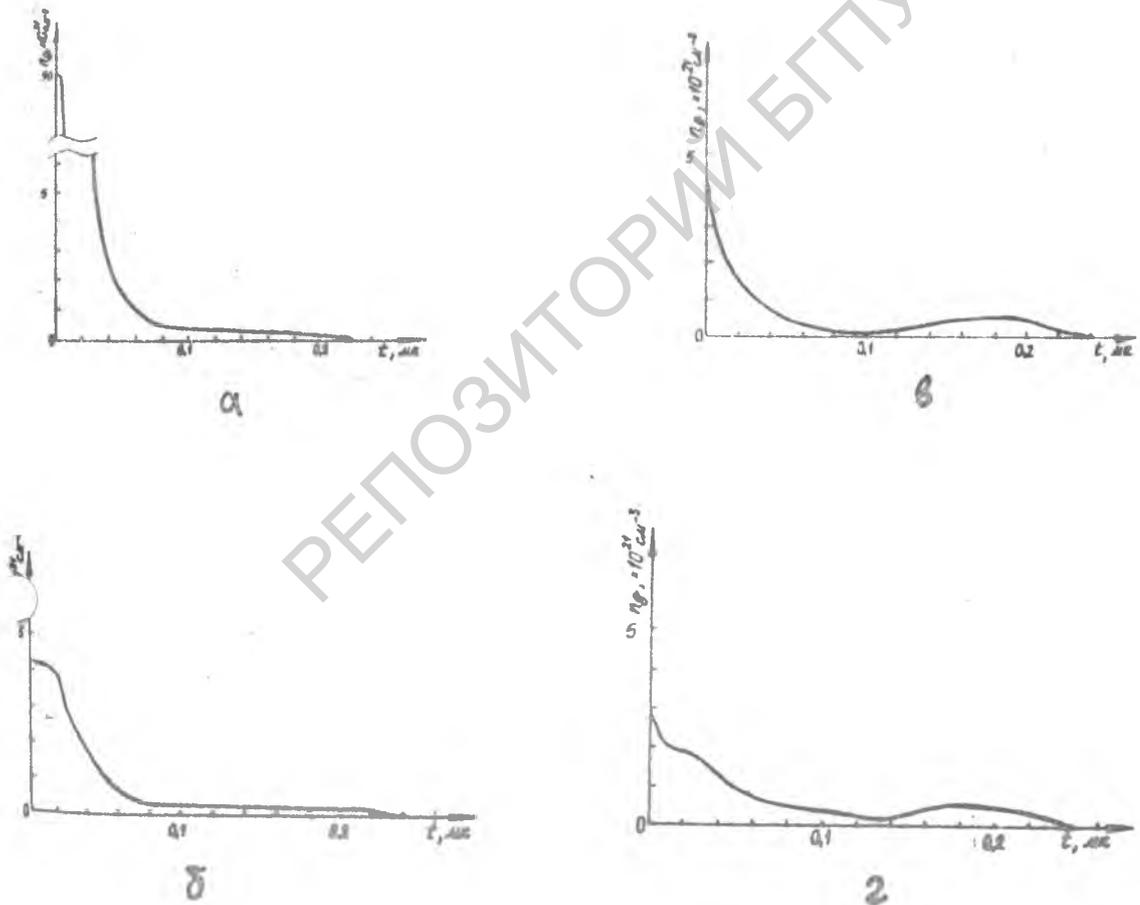


Рис. 2

Профили распределения дефектов по глубине:  
 а - после имплантации; б - после отжига  $650^\circ\text{C}$ ; в -  $750^\circ\text{C}$ ; г -  $900^\circ\text{C}$ .

Проведённый в течение 20 минут при температурах 650, 750, 900°С отжиг позволил выявить существенные изменения в распределении дефектов по глубине.

При увеличении температуры отжига до 750°С число дефектов в слое уменьшается (табл. I). Дальнейшее повышение температуры отжига до 900°С приводит к росту  $n_d$ . Аномальное поведение легирован-

$T_{отж}, ^\circ C$	исход.	650	750	900
$n_d, \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$	6,68	2,39	1,37	1,92

Таблица I.

ных углеродом кристаллов кремния при 900°С отжиге наблюдалось в работе [7] и объяснялось нарушением текстуры образовавшегося при 750°С отжиге слоя карбида кремния. Однако, в данном эксперименте получена максимальная концентрация углерода  $4,2 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$  (рис. 3) что по мнению авторов [8] недостаточно для образования фазы карбида кремния в кремнии.

Выбор сравнительно высокой начальной температуры отжига (650°С) определялся тем, что при более низких температурах отжига кристаллов кремния, легированных электрически неактивными примесями, изменения в осевых спектрах незначительны [6,7].

Интересным представляется появление на глубине 0,2  $\mu$  вторых максимумов на "хвостах" профилей распределения дефектов кристаллов, отожжённых при температурах 750 и 900°С, рис. 2 в, г. Поскольку обычные дефекты отжигаются в кремнии, легированном углеродом, при более низких температурах, что следует из результатов оптических исследований (раздел 3.2), то здесь можно предположить формирование сложных термоустойчивых дефектных образований, повидимому, с участием атомов углерода. Наличие "хвостов" в распределении (рис. 2 а, б) определяется тем, что небольшая

часть ионов углерода при внедрении могла попасть в режим каналирования, т.к. легирование проводилось под углом  $10^{\circ}$  к оси  $\langle 111 \rangle$ , а критический угол каналирования Линдхарда в данном случае равен  $7,5^{\circ}$ . Анализ увеличения выхода (приподнятые случайного спектра) в области энергий 270–370 кэв (рис. 1) дал распределение внедрённых ионов углерода по глубине, рис. 3.

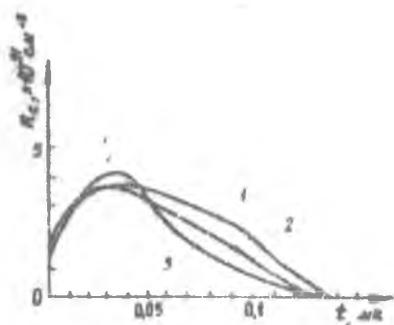


Рис. 3.  
Профили распределения углерода по глубине: 1 - после имплантации; после отжига 2 -  $650^{\circ}\text{C}$ ; 3 -  $750^{\circ}\text{C}$  и  $900^{\circ}\text{C}$ .

Следует отметить, что максимум распределения углерода в имплантированном кристалле (кривая 1 на рис. 3) расположен на значительно меньшей глубине, чем даёт её теоретический расчёт [5]. Однако, данное различие эксперимента с теорией можно объяснить распадом поверхностного слоя кремния в процессе легирования.

Работа по количественному расчёту распыления поверхности кремния ионами углерода при различных режимах имплантации проводится нами и результаты будут опубликованы.

Отсутствие "хвоста" в распределении углерода связано с недостаточным разрешением накладывающихся спектров (от кремния и от углерода). При отжиге имплантированного кристалла с температурой  $650^{\circ}\text{C}$ , а затем  $750^{\circ}\text{C}$  наблюдается уменьшение концентрации углерода на глубине большей  $500\text{Å}$ . Повидимому, при этих температурах отжига атомы углерода диффундируют вглубь кристалла частично входя в термоустойчивые комплексы дефектов, которые

проявляются в виде вторых максимумов на кривых распределения дефектов.

### 3.2. ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Ранее мы использовали низкотемпературную ( $6^{\circ}\text{K}$ ) фотолюминесценцию для изучения радиационных дефектов в кремнии, облучённом частицами высоких энергий ( $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$ , электронами, быстрыми нейтронами) [9, 10]. В настоящей работе сообщается об успешном применении этой методики для установления природы дефектов, возникающих в кремниевых подложках при внедрении ионов углерода.

Воздействие ионов на монокристаллы кремния приводит к тому, что с увеличением дозы собственная люминесценция [11] исчезает и в примесной области спектра (1-2,5 мк) обнаруживается ряд полос с интенсивными узкими линиями [12]. В качестве примера на рисунках 4 и 5 показаны спектры фотолюминесценции кремния

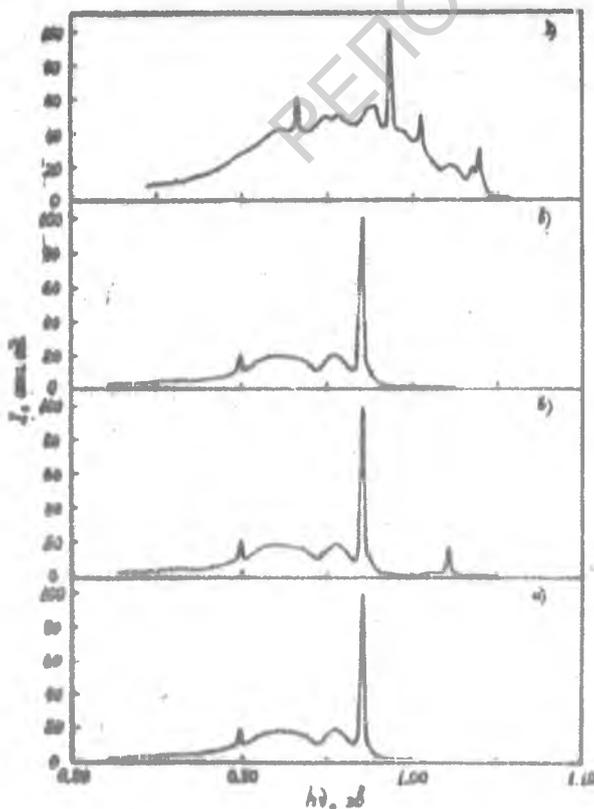


Рис. 4

Спектры фотолюминесценции одного из образцов кремния (р-тип, зонный,  $\rho = 150 \text{ ом}\cdot\text{см}$ ), облучённого ионами углерода ( $E = 38 \text{ кэВ}$ ,  $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ): а - до отжига; б - отжиг  $200^{\circ}\text{C}$ ; в -  $300^{\circ}\text{C}$ ; г -  $400^{\circ}\text{C}$ .

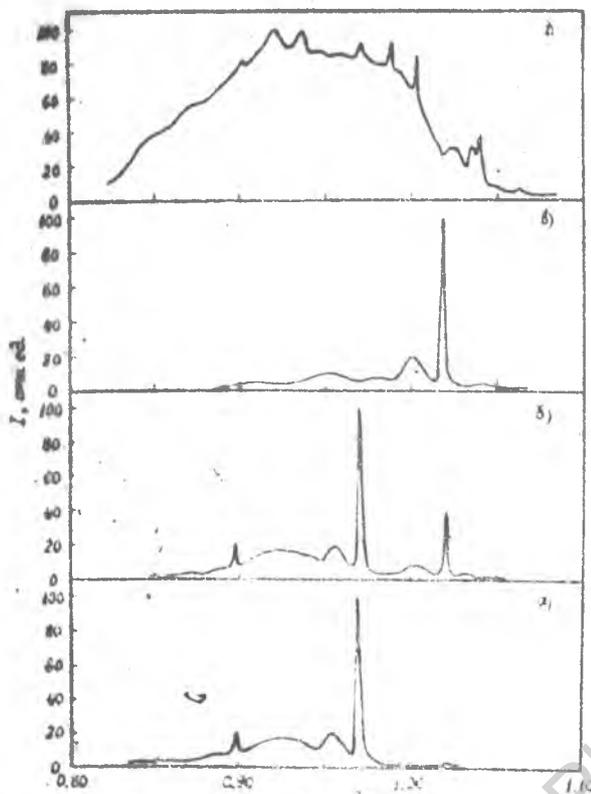


Рис. 5

Спектры фотолуминесценции одного из образцов кремния (р-тип, зонный,  $\rho = 150 \text{ ом}\cdot\text{см}$ ), облучённого ионами углерода ( $E=38 \text{ кэВ}$ ,  $\Phi=6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ): а — до отжига; б — отжиг  $200^\circ\text{C}$ ; в —  $300^\circ\text{C}$ ; г —  $400^\circ\text{C}$ .

после внедрения ионов углерода, снятые на различных этапах 20-минутного изохронного отжига. Как видно, спектры состоят из узких интенсивных линий и примыкающих к ним длинноволновых колебательных крыльев. Большинство из этих линий мы наблюдали ранее при исследовании спектров излучательной рекомбинации кремния, облучённого  $\gamma$ -квантами, электронами и быстрыми нейтронами [10]. Детальный вид спектров зависит от энергии, интегрального потока ионов, а также от температуры отжига имплантированных образцов. Во всех исследованных образцах в области энергий 0,80–1,00 эв обнаружена структура с двумя бесфононными линиями 0,970 и 0,898 эв, относящаяся к одному излучательному центру (дивакансии [13, 14]). В спектрах кристаллов, тянутых из расплава, наблюдается полоса 0,60–0,80 эв с узкими линиями 0,795; 0,790; 0,724 и 0,717 эв, связанная с дефектом, в состав которого входит атом кислорода [10, 14, 15] (предположительно К -

центром [16]). Изохронный отжиг образцов при разных температурах в интервале от комнатной до  $600^{\circ}\text{C}$  приводит к исчезновению одних и появлению других спектральных групп, что позволяет проследить за кинетикой перестройки излучающих дефектов, образованных при внедрении ионов. Вид отдельных особенностей спектров и характер их изменения в процессе отжига указывают на то, что внедрение ионов подобно облучению нейтронами. В частности, спектры всех образцов содержат бесфононную линию  $1,019$  эв с сопутствующей ей длинноволновой структурой, которая характерна также и для нейтронного облучения [10]. Как показывают исследования, интенсивность этой линии сильно возрастает при отжиге, достигая максимального значения при  $T = 200^{\circ}\text{C}$  и увеличивается при росте дозы и энергии ионов углерода. Анализ результатов изохронного отжига в сочетании с проведенными пьезоспектроскопическими исследованиями по расщеплению линии  $1,019$  эв при одноосной деформации сжатия кристаллов вдоль различных кристаллографических направлений, изучение "атомной" переориентации данного центра при повышенной температуре, а также независимость пика  $1,019$  эв от примесного состава образцов указывают на то, что дефектом, ответственным за его появление, вероятно, является  $\text{Si}-\text{PI}$  центр (5-вакансионный комплекс с симметрией  $\text{C}_1$  [17]).

Отжиг образцов при более высоких температурах ( $400-600^{\circ}\text{C}$ ) приводит к существенной перестройке спектров фотолюминесценции (см. рис. 4 и 5). Так, например, при  $400^{\circ}\text{C}$  в спектрах появляется полоса с бесфононной линией  $1,004$  эв, которая, повидимому возникает в результате излучательной рекомбинации неравновесных носителей на центре, в состав которого входят атомы углерода. При дальнейшем отжиге ( $T > 600^{\circ}\text{C}$ ) люминесценция в примесной области спектра исчезает и происходит частичное вос-

становление интенсивности собственного излучения. Неполное восстановление интенсивности полосы I, I мк, вероятно, связано с наличием температуроустойчивых нарушений, являющихся безизлучательными центрами рекомбинации, которые определяют время жизни неравновесных носителей.

Интересно отметить, что при 200°C нами обнаружена стадия обратного отжига для линии 0,970 эв, связанной с дивакансией, и линии 0,789 эв, приписываемой К-центру. На основании этого факта и сильного роста интенсивности пика I,019 эв можно предположить, что на этой стадии отжига происходит развал областей разупорядочения путём отсоединения вакансий с образованием более простых комплексов таких, например, как Si-PI - центр (линия I,019 эв) и дивакансии (линия 0,970 эв).

Не менее интересным фактом является то, что увеличение дозы облучения приводит к перераспределению интенсивностей бесфононных линий. Кроме того, характер отжига некоторых линий излучения зависит от дозы облучения. Это видно из сравнения результатов, представленных на рисунках 4 в и 5 в. Как известно, при облучении кристаллов кремния большими дозами ионов наблюдается перекрытие отдельных областей разупорядочения и, повидимому, условия отжига дефектов определённого типа (дивакансий, 5-вакансионных комплексов и т.д.) в этом случае будут несколько другими, чем при облучении меньшими дозами.

Необходимо также отметить, что остаточная полуширина наиболее интенсивных линий в области температур от 4,2°K до 30°K постоянна и заключена в интервале 0,35-0,45 мэв. Это несколько больше полуширины этих же линий, определённых ранее в случае облучения кристаллов  $\gamma$ -квантами, электронами (см., например, [19]) и, вероятно, связано с наличием дополнительных напряжений, возникающих в области излучательных спектров. Как показывают оценки

о использовании численных значений "деформационных потенциалов" линии 0,970 эв [13] механические напряжения от соседних дефектов в области расположения соответствующих центров не превышают  $5 \text{ кг/мм}^2$ .

В спектрах пропускания кремния обнаружена полоса поглощения 1,8 мк, обусловленная дивакансиями [20], и дополнительное близкряевое поглощение.

Сравнение экспериментальных результатов, полученных двумя оптическими методами показывает, что излучение спектров люминесценции является более информативным методом исследования процессов дефектообразования при ионном легировании кремния.

### 3.3. ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ

На образцах кремния, облучённых ионами углерода, исследовались вольт-амперные характеристики в зависимости от температуры отжига. На рис. 6 представлены экспериментальные результаты для четырёх образцов, вырезанных из одной пластины. Время отжига составляло 20 минут.

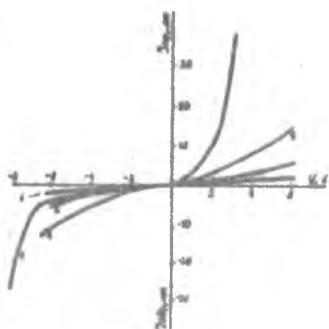


Рис. 6

ВАХ имплантированных ионами  $I_2C$  кристаллов кремния ( $\Phi = 3,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ). Кривые: 1-неотожжённый образец; 2- $T_{\text{отж}} = 650^\circ\text{C}$ ; 3- $750^\circ\text{C}$  и 4- $900^\circ\text{C}$ .

Как видно из рисунка 6, при температуре отжига  $750^\circ\text{C}$  структура обладает выпрямляющим свойством. Повидимому, при температуре отжига  $750^\circ\text{C}$  происходит образование включений карбида

кремния, что отмечалось в работе [21] и поэтому структура может проявлять свойства гетероперехода кремний-карбид кремния. У образца, отожжённого при 900<sup>0</sup>С, выпрямляющих свойств не наблюдалось.

#### Литература

1. Mayer J.W. IEEE Trans., NS-15, Nr.6, 10 /1968/
2. Gibbson J.F. Proc. IEEE, 60, 1062 /1972/
3. Сб. Физические основы ионно-лучевого легирования. Горький, 1972.
4. Белошицкий В.В., Гуманский Г.А., Кумахов М.А., Ташлыков И.С., Труды У Всесоюзного совещания по физике взаимодействия заряженных частиц с монокристаллами. Москва, 1974.
5. Кумахов М.А. Частное сообщение.
6. Glaser E. Diplomarbeit. Jena, 1973
7. Гуманский Г.А., Соловьёв В.С., Ташлыков И.С. Труды III Всесоюзной конференции по взаимодействию атомных частиц с твёрдым телом. Киев, 1974.
8. Павлов П.В., Зорин Е.И., Тетельбаум Д.И., Рыжков Г.М., Лесников В.П. Сб. "IV Всесоюзное совещание по росту кристаллов. Цехкадзор, 1972. Выращивание кристаллов и их структура, часть I", Ереван, АН Арм.ССР, 1972, 76.
9. Бортник М.В., Ткачёв В.Д., Охневич А.В. ФТП, 1, 353, /1967/
10. Мудрый А.В., Охневич А.В. ФТП, 7, 170, /1973/
11. Haynes I.R., Westphal W.C. Phys. Rev., 101, 1676, /1956/
12. Мудрый А.В., Охневич А.В. ФТП, 8, 1351, /1974/
13. Охневич А.В., Мудрый А.В., ФТП, 7, 1215, /1973/
14. Iones C.E., Compton W.D. Rad. eff., 2, 83, /1971/
15. Johnson E.S., Compton W.D., Rad. eff., 2, 89, /1971/
16. Almeleh N., Goldstein B. Phys. Rev. 161, 711, /1967/
17. Lee J.H., Corbett I.W. Phys. Rev., 8, 2810, /1973/

18. Lee J.H., Corbet J.W. Phys. Rev., 8, 2810, /1973/
19. Мудрый А.В., Ткачёв В.Д., Охневич А.В. ФТП, 5, 2375, /1971/
20. Chen C.S., Corelli T.C. Phys. Rev., B5, 1505, /1973/
21. Borders J.A., Picraux S.T., Beezhold W. Appl. Phys. Letters, 18, Nr.11, 509, /1971/

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ