

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО И ЛАЗЕРНОГО ОТЖИГА НА ПРОФИЛИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ В Si (111), ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ P⁺ И B⁺

А.С. Рысбаев, Ж.Б. Хужаниязов, И.Р. Бекпулатов, А.М. Рахимов, О.Р. Пардаев

Аннотация

В данной статье приводятся результаты исследования влияния термического и лазерного отжига на профили распределения атомов P и B в Si (111), имплантированных с различной энергией и дозой облучения. Показано, что в результате имплантации ионов с большой дозой и проведения термического и лазерного отжига в приповерхностной области Si (111) удается получить практически равномерное распределение атомов примеси. Поэтапной имплантацией ионов P⁺ и B⁺ в разные стороны Si (111) с постепенным уменьшением энергии и дозы облучения получены *p-i-n* – структуры с управляемой толщиной *p* и *n* областей, что имеет важное практическое значение при создании различных приборных структур.

Ключевые слова: имплантация, наноразмер, поверхность, монокристалл, гетероструктура.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие наноматериалам уделяется особое внимание со стороны исследователей практически всех специальностей, причем с каждым годом число публикаций по этой тематике растёт в геометрической прогрессии [1].

Одним из способов создания наноразмерных плёнок в приповерхностной области полупроводников является ионная имплантация [2]. Свойства тонких плёнок определяются элементным, химическим составом и характером распределения внедренной примеси по глубине исходного материала.

Целью данной работы является исследование влияния термического отжига, инфракрасного и лазерного излучения на профили распределения атомов Р и В, имплантированных в Si (111) с различной энергией и дозой облучения.

МЕТОДИКА

Экспериментальные измерения проводили в приборе с анализатором типа сферического зеркала с тормозящим полем, позволяющим исследовать поверхность методами электронной оже-спектроскопии (ЭОС), спектроскопии упруго рассеянных электронов (СУРЭ), фото - электронной спектроскопии (ФЭС) и дифракции медленных электронов (ДМЭ) при давлении остаточных газов не более 10^{-7} Па [3, 4]. В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы GaAs, GaP (111) и Si (111) *n* и *p* – типа с удельным сопротивлением 6000 Ом·см. В технологической камере проводилась очистка поверхности исследуемых материалов термическим прогревом, электронной бомбардировкой, ионным травлением, а также имплантация ионов Ba^+ и щелочных элементов с энергией 0.5 – 5 кэВ, с различной дозой: от 10^{13} до $2 \cdot 10^{17}$ см⁻². Кроме того имелась возможность получения чистой поверхности сколом в сверхвысоком вакууме. Очистку образцов Si проводили термическим прогревом в два этапа: длительно при температуре 1200 К в течение 60 мин и кратковременно при 1500 К в течение 1 мин. Лазерный отжиг ионно –имплантированных образцов нами проводился с помощью стандартного твердотельного лазера типа ЛТИ – 403, который имеет следующие рабочие характеристики: длина волны $\lambda=1.064$ и 0.532 мкм; длительность импульсов на полувысоте 10 – 50 нс; частота повторения импульсов 10 – 50 Гц; энергия лазерного излучения на длине волны 1.064 мкм – 0.3 ÷ 0.4 Дж, а на длине волны 0.532 мкм – 0.02 ÷ 0.1 Дж; энергетическая расходимость лазерного излучения не более 3 мрад (неточность энергии импульса 3÷5%). При облучение ионно –имплантированных образцов Si плотность энергии лазерного излучения варьировалась от 0.5 до 4 Дж·см⁻². Профили распределения атомов нами были

получены с помощью послойного стравливания поверхностного слоя пучком ионов Ag^+ с энергией 1.5 кэВ падающих под углом 15° к поверхности мишени и снятия оже – спектров. Оценка концентрации атомов проводилась методом количественной оже – спектроскопии с матричными поправками [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные нами эксперименты показали, что в результате имплантации ионов P^+ и B^+ в Si (111) с большой дозой $D > 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в приповерхностной области, толщина которой зависит от энергии имплантируемых ионов, образуется слой с практически равномерным распределением атомов примеси, часть из которых образует химическое соединение с атомами кремния. Однако в процессе ионной имплантации, наряду с накоплением примеси происходит образование различных дефектов и ионно – имплантированный слой становится аморфным [6]. Поэтому для получения слоев с определенными стабильными свойствами и залечивания дефектов требуется послеимплантационный отжиг. Если при имплантации ионов P^+ и B^+ с малыми дозами $D \leq 10^{13} \text{ см}^{-2}$ в Si отжиг проводится для залечивания дефектов и перевода примесных атомов в электрически активное состояние. В нашем случае (при имплантации P^+ и B^+ с большими дозами $D > 10^{16} \text{ см}^{-2}$) отжиг, кроме залечивания дефектов, проводится для перевода всех внедренных атомов в химически связанное состояние и синтеза нового химического соединения. При этом по нашему мнению интенсивное образование силицидных соединений наблюдается вблизи границы раздела аморфный слой – монокристалл. Послеимплантационный отжиг дефектов обычно осуществляется термическим прогревом, инфракрасным (ИК) излучением или лазерным излучением. Последние два способа обладают рядом преимуществ по сравнению с термическим отжигом, которые заключаются в локальности термического воздействия излучения, возможности проведения импульсного отжига и в отсутствии влияния теплового поля на температуру окружающих элементов прибора. Отжиг ионно – имплантированных образцов нами

проводился в высоком вакууме ($\sim 10^{-6} \div 10^{-7}$ Па). Методика проведения термического, лазерного и ИК – отжига подробно описана в [7].

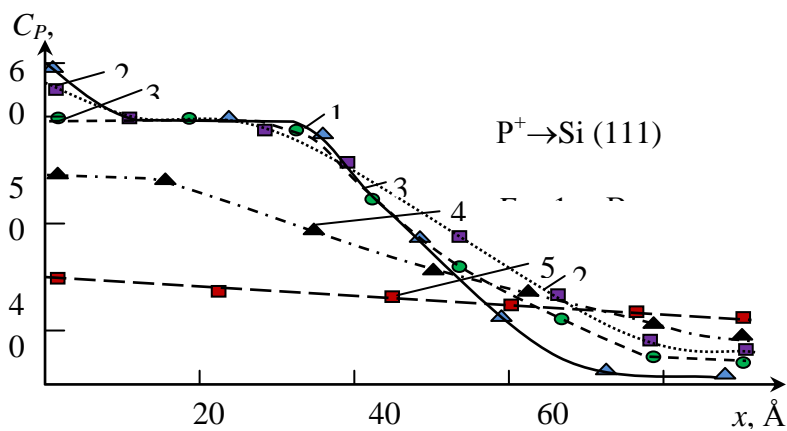


Рис.1. Поверхность

На рис. 1. показано, как меняется концентрационный профиль распределения атомов Р, имплантированных в Si с энергией $E_0=1$ кэВ и дозой $D=1 \cdot 10^{17}$ см⁻² после термического прогрева при различных температурах. Как видно из рисунка, прогрев ионно – имплантированного Si при $T=600$ К приводит к снижению концентрации атомов фосфора C_P на поверхности до 55 ат %, что вероятно связано с десорбцией атомов фосфора. В то же время при данной температуре прогрева лишь небольшая часть $5 \div 8$ ат % атомов Р диффундирует в объем кремния. После кратковременного прогрева при $T=1000$ К в приповерхностной области толщиной $x \sim 30$ Å концентрация Р составляет ~ 50 ат %, что соответствует образованию фосфида кремния SiP с монокристаллической структурой. При $T>1000$ К наблюдается интенсивная диффузия атомов Р вглубь образца, что приводит к увеличению ширины переходного слоя.

При $T=1200$ К \div 1300 К наряду с диффузией наблюдается разрыв химической связи между атомами Si и Р и десорбция последнего из поверхностной области, прогрев при $T=1350$ К приводит к полной электрической активации атомов Р. Нами также были сняты профили распределения атомов Р в образцах Si, имплантированных ионами Р⁺ с энергией $E_0=1$ кэВ, дозой $D=1 \cdot 10^{17}$ см⁻² и подвергнутых импульсному лазерному отжигу (с длиной

волны $\lambda=1.064$ мкм и длительностью импульсов ~ 10 нс) с различной плотностью энергии W , Дж·см⁻²: 0 – кривая 1; 1.0 (2); 2.5 (3) и 4 (4) (рис. 2).

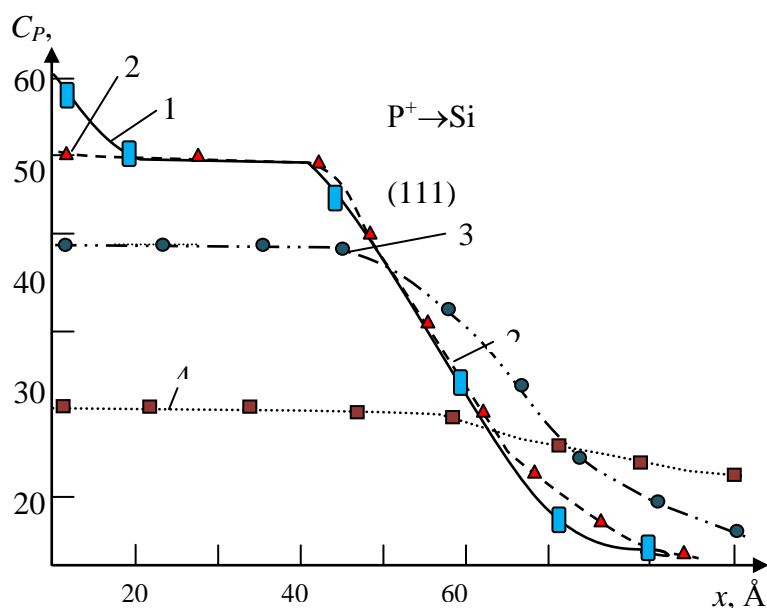


Рис.2. Поверхность

Импульсный лазерный отжиг с $W \leq 1.0$ Дж·см⁻² позволяет получить практически ступенчатое распределение атомов P. При этом в приповерхностной области толщиной 35 – 40 Å образуется соединение SiP. Увеличение плотности энергии лазерного излучения приводит к разложению соединения SiP и снижению концентрации до 40 ат % (при $W=2.5$ Дж·см⁻²) и до 20 ат % (после отжига при $W=4$ Дж·см⁻²). Сравнение термического и лазерного отжигов (рис. 1, кривая 2 и рис. 2, кривая 2) показывает, что лазерный отжиг позволяет получить более резкий профиль распределения атомов P с меньшей шириной переходной области SiP–Si, чем термический отжиг.

Импульсный лазерный отжиг Si (111), имплантированного ионами B⁺ при $W=1.0$ Дж·см⁻², также как и в случае P⁺ позволяет получить гетероструктурный переход SiB₃–Si с достаточно резкой границей раздела (рис. 3, кривая 3).

Для разложения химического соединения SiB₃ и полной электрической активации оставшихся атомов B необходим термический прогрев при $T = 1200$ К или лазерный отжиг с

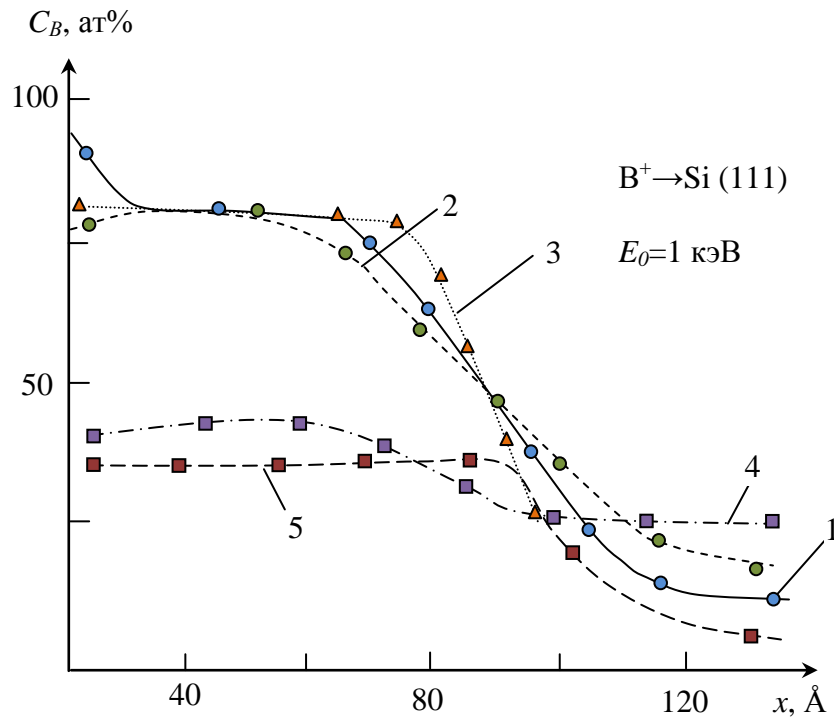


Рис.3. Поверхность

$W = 3 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$. Отметим, что после лазерного отжига ионно – имплантированных образцов образуется переход $n^- - p$ в случае фосфора и $p^{++} - p$ в случае бора.

Кроме того, нами также были исследованы профили распределения атомов Р и В, имплантированных в Si (111) с большей энергией 10, 20 и 80 кэВ. В этом случае отжиг ионно – имплантированных образцов проводился термическим прогревом и импульсным инфракрасным (ИК) излучением с длиной волны $\lambda=1 \text{ мкм}$ и длительностью импульсов \sim единиц микросекунд. Исследование изменения профилей распределения имплантированных с разной энергией атомов Р и В в результате термического и ИК – отжига, показало, что отжиг ИК излучением также как и лазерный отжиг позволяет получить более резкие профили имплантированных атомов, чем термический отжиг. Очевидно, что при таких энергиях ионов даже при больших дозах облучения концентрация примесных атомов значительно меньше концентрации атомов Si. Однако это не означает, что химическое взаимодействие между атомами не возможно [8].

Были исследованы профили распределения атомов Р и В, имплантированных в Si с различной дозой облучения $D \approx 1 \cdot 10^{13} \div 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, снятые до и после отжига ИК излучением. На основе анализа нами были определены оптимальные энергии и дозы облучения, а также условия последующего отжига для получения максимально возможной концентрации электрически активных примесей Р и В с равномерным их распределением по глубине образца. Было установлено, что для получения равномерного распределения атомов Р в Si (111) необходимо провести последовательную имплантацию ионов P^+ сначала с энергией $E_0 = 80 \text{ кэВ}$ и дозой $D = 1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (рис. 4), а затем с $E_0 = 20 \text{ кэВ}$ и $D = 1.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Отжиг ИК излучением следует проводить после каждой стадии ионной имплантации.

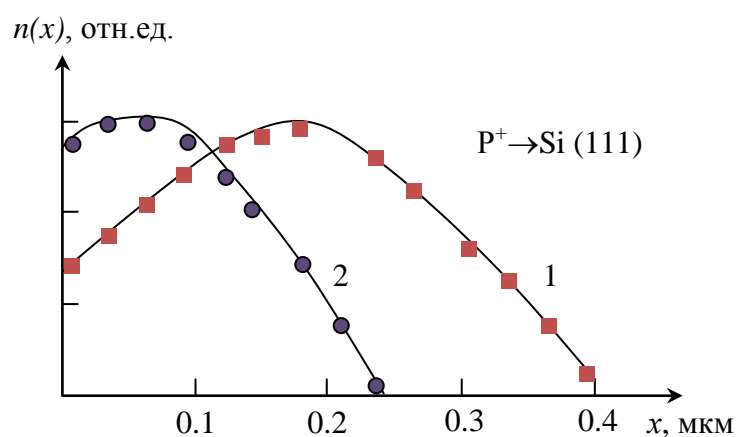


Рис.4. Поверхность

В случае же бора оптимальными условиями имплантации и отжига являются следующие: сначала имплантация ионов B^+ с $E_0 = 80 \text{ кэВ}$ и $D = 0.9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, затем с $E_0 = 20 \text{ кэВ}$ и $D = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и наконец с $E_0 = 10 \text{ кэВ}$ и $D = 1.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, отжиг ИК – излучением также следует проводить после каждого этапа ионной имплантации (рис.5).

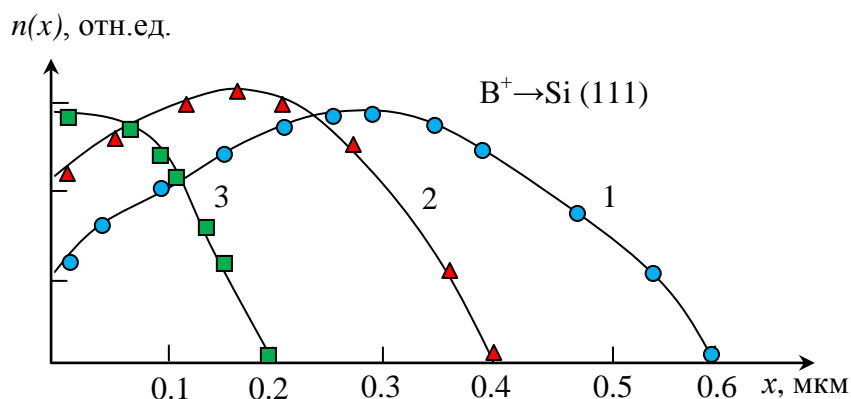


Рис.5. Поверхность

Как видно из приведенных рисунков 4 и 5, проведение ионной имплантации и последующего отжига описанным выше образом позволяет получить практически равномерное распределение атомов Р в слое толщиной $x \approx 0.4$ мкм, а атомов В в слое с $x \approx 0.6$ мкм. Выбранные режимы ионной имплантации и последующего отжига для электрической активации обеспечивали получение ступенчатого распределения атомов Р и В, а также резкую границу раздела между примесной и базовой областью Si. Оценка концентрации электрически активных атомов методом ЭОС показывает, что $N_p=10^{21}$ см⁻³, а $N_B=2 \cdot 10^{21}$ см⁻³. Аналогичные результаты получаются, если после каждого этапа ионного легирования проводить отжиг импульсным лазерным излучением с плотностью энергии $W=3$ Дж·см⁻² (длина волны $\lambda=1.064$ мкм, длительность импульсов ~ 10 нс). Т. е. в результате подобной ионной имплантации удаётся получить *p-i-n* – структуру с большой концентрацией электрически активных примесей и резкой границей между *p-i* и *i-n* областями Si. Отметим, что большая концентрация носителей в *p* и *n* – областях Si необходима также для того, чтобы сгладить температурную зависимость контактной области приборов на основе *p-i-n* – перехода. Исследование методом ДМЭ кристаллической структуры поверхностей Si (111) после проведения указанной выше ионной имплантации и последующего отжига показало, что обе поверхности *p-i-n* – перехода имеют монокристаллическую структуру.

Полученная нами, таким образом, *p-i-n* – структура представляет собой диод с дырочной проводимостью базовой *i* – области. Для изучения вольт – амперных характеристик *p-i-n* – диода, на обе поверхности кристалла наносились металлические

контакты. Металлизация поверхности диода проводилась методом вакуумного осаждения атомов Ti и Ni при температуре подложки $T=600$ К. Причем сначала осаждались атомы Ti, а затем Ni. Толщина пленок TiNi на поверхностях $p-i-n$ – структуры составляла 200 \AA .

Изучение зависимости прямого падения напряжения U_{np} от температуры в процессе формирования $p-i-n$ – структуры имплантацией ионов P^+ и B^+ в Si с постепенным уменьшением энергии и дозы ионов и проведением импульсного отжига показало, что после проведения первого этапа ионной имплантации зависимость $U_{np}=f(T)$ – не линейная. В результате проведения второго этапа ионной имплантации и отжига зависимость $U_{np}=f(T)$ становится линейной в области низких температур ≤ 250 К и после проведения третьего этапа ионной имплантации и отжига эта зависимость становится линейной во всем диапазоне

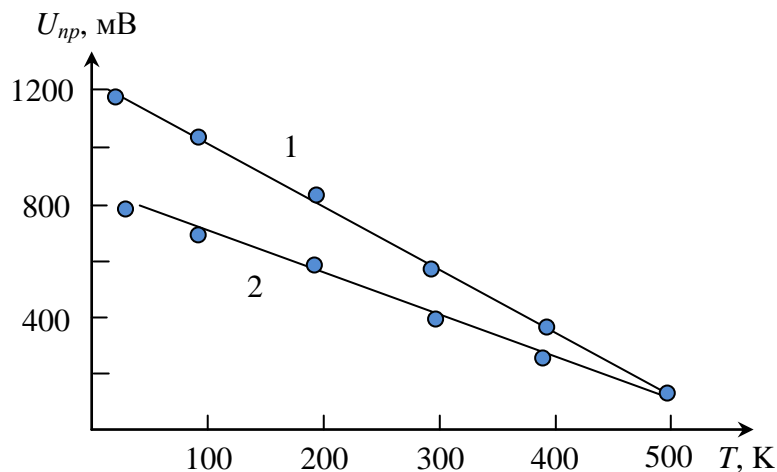


Рис.6. Поверхность

изменения температуры. Отметим, что приведенные на рис. 6. зависимости получены при пропускании через $p-i-n$ – структуру тока $I_n=1\text{мА}$ и его подключении в цепь в режиме стабилизации тока ($I_n=\text{const}$). Как видно (рис. 6), рабочая характеристика датчика также зависит от удельного сопротивления ρ исходного кремния, т.е. определяется процессами в базовой области $p-i-n$ – диода. С уменьшением ρ исходного кремния, чувствительность датчика несколько понижается.

Таким образом, приведенные выше технологические режимы ионной имплантации и импульсного ИК отжига являются оптимальными для получения термодатчика, обладающего следующими параметрами [9] :

1) диапазон измеряемых температур: от 20 до 500 К. Во всем диапазоне зависимость

$$U_{np}=f(T) - \text{линейная};$$

2) температурная чувствительность составляет $2.1 \text{ мВ}\cdot\text{К}^{-1}$;

3) ток питания от 100 мкА до 1 мА.

Отжиг дефектов термическим прогревом или лазерным, или ИК излучением приводит наряду с изменением профилей распределения атомов Р и В, также к изменению химического состояния атомов и к изменению электронной структуры приповерхностной области ионно – имплантированного Si (111).

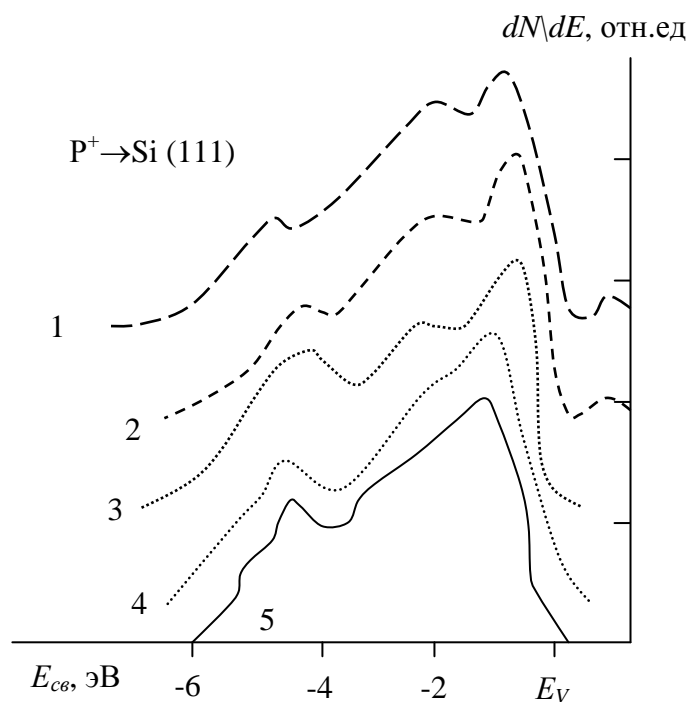


Рис.7. Поверхность

На рис.7 приведены спектры фотоэлектронов (ФЭС) для Si (111), имплантированного ионами P^+ с $E_0=1 \text{ кэВ}$, снятые после термического прогрева при различных T , К: 300 (кривая

1); 900 – 2; 1000 – 3 и 1550 – 4. Видно, что термический прогрев ионно – имплантированного Si приводит к существенному изменению спектра ФЭС, изменяется интенсивность и форма отдельных максимумов, наблюдается уменьшение ширины спектра, появляются новые максимумы. Так, прогрев при $T=900$ К приводит к увеличению интенсивности и смещению в область больших энергий максимума при $E_{cv}=-0.6$ эВ, что позволяет приписать его к соединению SiP. Уменьшение интенсивности пика при $E_{cv}=+0.8$ эВ, очевидно, связано с уменьшением концентрации несвязанных атомов P за счёт их частичной десорбции и образования связей Si – P.

Спектр 3 (рис.7), полученный после отжига при $T=1000$ К отражает плотность состояний валентных электронов фосфида кремния. При данной температуре пик при $E_{cv} = +0.8$ эВ, связанный с примесной подзоной исчезает, что свидетельствует об отсутствии (в пределах погрешности изменений) несвязанных атомов P. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к частичному разложению связей Si – P и десорбции атомов P из приповерхностной области. После прогрева при $T=1550$ К спектр ФЭС (кривая 5) практически не отличается от спектра для чистой поверхности Si (111). Аналогичные изменения имели место и в спектрах ФЭС после прогрева Si, имплантированного ионами бора. В табл.1 приведены значения электронно-энергетических параметров Si, имплантированных ионами P^+ и B^+ , полученные после различных режимов последующего термического отжига.

Как видно из таблицы 1, послеимплантационный термический отжиг приводит к изменению параметров энергетических зон ионно – имплантированных образцов кремния. В случае Si (111), имплантированного ионами P^+ прогрев до 1000 К приводит к образованию соединения SiP, а в случае Si (111), имплантированного ионами B^+ образование соединения SiB_3 происходит после прогрева при $T=900$ К. Последующий прогрев образцов при более высоких температурах $T \geq 1200$ К приводит к разложению указанных соединений и десорбции

примесных атомов в вакуум, что сопровождается приближением значений зонно – энергетических параметров к соответствующим значениям параметров чистого кремния.

Заключение

Таким образом, в работе установлено, что имплантацией ионов P^+ и B^+ в Si (111) с энергией 1 кэВ и дозой 10^{17} см⁻² и проведением последующего термического или лазерного отжига можно получить практически ступенчатое распределение примеси в приповерхностной области толщиной 35 – 40 Å. При этом лазерный отжиг позволяет получить более резкий профиль распределения атомов P с меньшей шириной переходной области SiP – Si, чем термический отжиг.

Поэтапной имплантацией ионов P^+ и B^+ в разные стороны Si (111) с постепенным уменьшением энергии и дозы облучения получены *p-i-n* – структуры с управляемой толщиной *p* и *n* областей, что имеет важное практическое значение при создании различных приборных структур. Установлены оптимальные режимы имплантации и отжига для получения датчика температуры на основе монокристалла кремния, обладающего высокой чувствительностью и линейной характеристикой в широкой области температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фундаментального гранта Ф-2-31 РУз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рысбаев А.С. Тонкие наноразмерные силицидные пленки: получение и свойства. Т.: изд. ТГТУ, 2013. 150 с.
2. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико – химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Комкнига, 2006. 592 с.
3. Рысбаев А.С., Нормурадов М.Т., Юлдашев Ю.Ю. и др. Влияние имплантации ионов низких энергий на плотность состояний валентных электронов кремния // Радиотехника и электроника. 1997. № 2. С. 240.
4. Нормурадов М.Т., Руми Д.С., Рысбаев А.С. Сверхвысоковакуумная установка для комплексного исследования поверхности и отработки технологии получения ионно-имплантированных структур. // Изв. АН УзССР. Сер. физ–мат. 1986. № 4. С. 70.
5. Ташатов А.К. Исследование структуры и свойств тонких гетероструктурных плёнок, созданных методами эпитаксии и ионной имплантации: Диссертация Д-ра.ф.–м.н. 01.04.04. Т.: ИЭ АН РУз, 2005. 223 с.
6. Rysbaev A.S., Khujaniyazov J.B., Rakhimov A.M. and oth. Formation of Nanosize Silicides Films on the Si (111) and Si (100) Surfaces by Low Energy Ion Implantation. // Technical Physics. 2014. V. 59. № 10. P. 1526.
7. Рысбаев А.С. Модификация электронной структуры и свойств поверхностных слоев монокристаллов кремния имплантацией ионов больших доз: Диссертация Д-ра.ф.–м.н. 01.04.04. Т.: ИЭ АН РУз, 2003. 231 с.
8. Rysbaev A.S., Khuzhaniyazov Zh.B., Normuradov M.T. and oth. Peculiarities of the Electron Structure of Nanosized Ion_Implanted Layers in Silicon. // Technical Physics. 2014. V. 59. №11. P. 1705.
9. Патент № IAP 04779 (Узбекистан). Способ изготовления полупроводникового термодатчика. / ТГТУ. Рысбаев А.С., Юлдашев Ю.Ю., Хужаниязов Ж.Б., Рахимов А.М. // Б.И. 2013. № 6. С. 24.

Подписи к рисункам

- Рис.1. Концентрационные профили распределения атомов Р по глубине (x), имплантированных в Si (111) с $E_0=1$ кэВ, полученные после кратковременного термического отжига при разных T , К: 300 (кривая1); 600 (2); 1000 (3); 1200 (4) и 1300 (5).
- Рис.2. Концентрационные профили распределения атомов Р по глубине (x), имплантированных в Si (111) с $E_0=1$ кэВ, полученные после импульсного лазерного отжига с различной плотностью энергии W , Дж·см⁻²: 0 (кривая 1); 1.0 (2); 2.5 (3) и 4 (4).
- Рис.3. Концентрационные профили распределения атомов В по глубине (x), имплантированных в Si (111) с $E_0=1$ кэВ, полученные после термического отжига при T , К: 300 (1); 900 (2) и 1200 (4) и лазерного отжига с плотностью энергии W , Дж·см⁻²: 1.0 (3) и 3 (5).
- Рис.4. Профили распределения атомов Р по глубине (x), имплантированных в Si (111) с $E_0=80$ кэВ и $D=1.8 \cdot 10^{16}$ см⁻² (кривая 1), $E_0=20$ кэВ и $D=1.8 \cdot 10^{15}$ см⁻² (2).
- Рис. 5. Профили распределения атомов В по глубине (x), имплантированных в Si (111) с $E_0=80$ кэВ и $D=0.9 \cdot 10^{16}$ см⁻² (кривая 1); $E_0=25$ кэВ и $D=3 \cdot 10^{15}$ см⁻² (2); $E_0=10$ кэВ и $D=1.8 \cdot 10^{15}$ см⁻² (3).
- Рис.6. Зависимости прямого падения напряжения на $p-i-n$ – переходе от температуры прогрева для Si (111) с удельным сопротивлением $\rho=6000$ Ом·см (кривая 1) и 3000 Ом·см (2).
- Рис.7. Спектры ФЭС для Si (111), имплантированного ионами Р⁺ с $E_0=1$ кэВ, снятые после термического прогрева при разных T , К: 300 (кривая1); 900 (2); 1000 (3); 1200 (4) и 1550 (5).

Таблица1

Значения электронно – энергетических параметров Si, имплантированных ионами P⁺ и B⁺, полученные после различных режимов последующего термического отжига

Электронно – энергетические параметры	Температура отжига T, К									
	P ⁺ →Si (111)					B ⁺ →Si (111)				
	300	900	1000	1300	1550	300	600	900	1300	1550
Термоэлектронная работа выхода $e\phi$, (эВ)	3.1	3.2	3.5	4.5	4.7	3.6	4.0	4.7	4.7	4.7
Ширина запрещенной зоны E_g , (эВ)	0.8	1.0	1.45	1.2	1.1	0.9	1.1	1.3	1.2	1.1
Фотоэлектронная работа выхода Φ , (эВ)	3.8	4.2	4.9	5.0	5.1	3.8	4.2	4.8	5.0	5.1
Сродство к электрону χ , (эВ)	3.0	3.2	3.45	3.8	4.0	2.9	3.1	3.5	3.8	4.0