

МАТЕРИАЛЫ

УДК 537.311.33

**МИКРОСТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ
С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

А.О. КОРОБКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 1 февраля 2007

Методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и резерфордовского обратного рассеяния (РОР) исследована микроструктура твердотельных слоев "аморфный кремний — атомы переходного металла — кристаллический кремний". Установлена кинетика образования аморфной фазы, определена ее толщина и глубина залегания ионов атомов переходного металла. Теоретически рассчитан порог аморфизации кремния и проведено его сравнение с экспериментальными результатами.

Ключевые слова: кремний, ионная имплантация, переходные металлы, ЭПР, РОР.

Введение

Проблема создания полислоистых твердотельных структур, которые выполняют функцию активных и пассивных элементов, актуальна в современной микроэлектронной технологии. Это связано не только с обилием материалов, пригодных для создания токопроводящих систем (ТС), но и со сложностью корреляции физико-химических параметров получаемых соединений с требованиями и функциональными запросами кремниевой технологии. Поэтому всестороннее изучение свойств формируемых микроразмерных слоев в Si представляет несомненный интерес.

В качестве материалов для создания токопроводящих систем в полупроводниковом материале чаще всего используются: а) металлы, не образующие химических соединений с кремнием; б) силицидообразующие благородные металлы; в) силицидообразующие тугоплавкие переходные металлы [1]. Широкие перспективы применения силицидообразующих тугоплавких металлов в качестве ТС объясняются их легкостью соединения с кремнием, близким к Si значением температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), трудностью взаимного растворения в твердом состоянии.

Рассмотрим формирование заглубленных структур в кремнии методом ионной имплантации ионов атомов тугоплавких переходных металлов.

Методика. Экспериментальная часть

Методом ионной имплантации были сформированы заглубленные твердотельные структуры, представляющие собой следующее чередование слоев: "аморфный кремний–атомы тугоплавкого переходного металла–монокристаллический кремний". В монокристаллы кремния (толщиной 300 мкм) при комнатной температуре проводилась моноэлементная имплантация ионов Co^{59} , Fe^{56} и Ni^{58} с энергией 380 кэВ флюенсами от $3 \cdot 10^{13}$ до $3 \cdot 10^{16}$ см⁻².

Исследование облученных образцов методом резерфовского обратного рассеяния (POP) в сочетании с каналированием проводилось на ускорителе-тандетроне (3 МВ) JULIA в университете им. Фр. Шиллера, г. Йена, ФРГ. В качестве анализирующих частиц были выбраны ионы He^+ с энергией 2,1 МэВ. Угол обратного рассеяния θ составлял 170° , угол вылета ионов из кристалла — 10° . Толщину слоя аморфного кремния мы определяли, зная энергетическую область сигнала обратного рассеяния данного слоя в спектре POP.

Анализ данных POP, проводился при использовании компьютерной программы RUBSODY 4.0 [2], позволяющей определить различные фазы веществ, толщину аморфных слоев, концентрацию различных элементов в образце, а также судить о глубине залегания возможных дефектов. В данной программе шкала плотности пространства преобразовывается в шкалу глубин, используя атомную плотность образующегося соединения в результате имплантации в глубинном слое (если он существует) и атомную плотность кристаллического кремния во всех остальных областях.

Эксперименты по регистрации спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) выполнялись на спектрометре "RadioPAN SE/X 2543", работающем в X-диапазоне (резонатор H_{102}) при частоте модуляции поляризуемого магнитного поля 100 кГц; предел чувствительности спектрометра — $5 \cdot 10^{12}$ спин/мТл. Для контроля добротности резонатора, настройки фазы модуляции магнитного поля и калибровки H_1 -компоненты СВЧ-излучения на стенку резонатора помещался кристалл рубина ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$). Измерения выполнялись при $T=77$ и 300 К. Исследуемые образцы кремния крепились на кварцевом держателе (при $T=300$ К) либо располагались в дюаре, заполненном жидким азотом (при $T=77$ К), и помещались в центр H_{102} -резонатора.

При измерении POP размер образцов составлял $0,5 \times 10 \times 0,3$ мм³, при регистрации сигнала ЭПР — $2 \times 7 \times 0,3$ мм³.

Результаты и их обсуждение

1. Анализ особенностей формирования аморфной фазы в пластинах кремния, имплантированных ионами кобальта, железа и никеля, методом POP

Спектры обратного рассеяния ионов He^+ на кремнии, имплантированном ионами Co, Ni, Fe разными флюенсами, позволяют получить информацию о глубине залегающей примеси, о профиле ее распределения, о толщине аморфного слоя и структурных неоднородностях исследуемых образцов. Метод POP позволил нам также выявить закономерности образования фаз в имплантированных образцах в зависимости от режима имплантации.

Для всех трех видов внедряемых ионов с флюенсами $\leq 10^{14}$ см⁻² было выявлено зарождение точечных дефектов в кремнии, однако аморфизация монокристаллов еще не наблюдалась. Мы не фиксировали изменения в спектрах, соответствующие наличию ионов Co, Fe, Ni в кремнии, что, по-видимому, можно объяснить недостаточной чувствительностью метода POP к данным флюенсам имплантации ионов (подробный анализ спектров POP опубликован нами в работе [3]). По предварительным расчетам на один атом примеси, имплантированной с флюенсом 10^{14} см⁻², приходится 10 000 атомов кремния, и вследствие чего зарегистрировать сигнал от примеси методом POP не представляется возможным.

В спектрах обратного рассеяния для всех ионов, внедренных в кремний, при флюенсе $3 \cdot 10^{14}$ см⁻² можно зафиксировать образование аморфных кластеров, связанных друг с другом. В то время как при внедрении ионов кобальта аморфные слои еще не полностью отличимы от разупорядоченных областей методом POP, ионы железа и никеля при данном флюенсе уже создают протяженные аморфные слои в кремнии, ширина которых быстро увеличивается с увеличением флюенса имплантации. И если данный флюенс имплантации является порогом аморфизации кремния, модифицированного внедрением ионов кобальта, то для имплантированных ионов железа и никеля порог аморфизации достигается раньше.

Вообще, изменения в характере образования аморфного слоя для образцов, имплантированных ионами железа, никеля и кобальта, начинают происходить уже на стадии зарождения точечных дефектов и кластеров радиационных нарушений. Однако для всех

исследуемых образцов наблюдается тенденция к возрастанию дозовой зависимости толщины аморфного слоя, что соответствует теоретическим данным [4] о том, что толщина аморфного слоя должна увеличиваться с увеличением флюенса имплантации при малых плотностях тока имплантации. Более подробные экспериментальные результаты о толщинах аморфных слоев в зависимости от имплантируемых ионов и флюенсов имплантации, полученные нами в ходе эксперимента, представлены в таблице. Разница в толщинах аморфных слоев, возможно, вызвана разной атомной массой внедряемых ионов (хотя отличия атомных масс внедряемых ионов незначительны) и разной способностью атомов к сопутствующим имплантации процессам – растворимости и диффузии атомов, что согласуется с результатами работ [5–7].

Зависимость ширины аморфного слоя кремния от флюенса имплантации при имплантации ионов кобальта, железа и никеля

Флюенс, ат/см ²			Толщина аморфного слоя кремния, мкм		
Co	Ni	Fe	Co	Fe	Ni
–	3×10 ¹³		–	–	–
1×10 ¹⁴	1×10 ¹⁴		–	–	–
3×10 ¹⁴	3×10 ¹⁴		0,17	0,28	0,21
–	7×10 ¹⁴		–	0,33	0,29
1×10 ¹⁵	1×10 ¹⁵		0,37	0,35	0,36
3×10 ¹⁵	3×10 ¹⁵		0,38	0,37	0,40
1×10 ¹⁶	1×10 ¹⁶		0,43	0,43	0,44
–	3×10 ¹⁶		–	0,44	0,47

Отметим следующую особенность: при максимальном флюенсе имплантации (3·10¹⁶ см⁻²) ионов Ni⁺ в образец на пике сигнала аморфного Si появляется прогиб на кривой обратного рассеяния от ионов кремния вследствие разности атомных плотностей образовавшегося соединения и окружающего его кремния, что свидетельствует о возможном присутствии другой фазы — в нашем случае, силицидов никеля.

Нами также было проведено SRIM/TRIM 2003 [8] моделирование процесса имплантации и изучение распределения ионов кобальта, никеля и железа по глубине. Согласно полученным данным моделирования, глубина залегания атомов примеси должна составлять 0,32 мкм. Экспериментальные данные показали, что определенная методом POP глубина залегания примесей по порядку величин сопоставима с данными SRIM/TRIM 2003 моделирования: глубина залегания атомов Co в кремнии для максимального флюенса 10¹⁶ см⁻² составляет 0,3 мкм, глубина залегания атомов Ni полностью соответствует результатам моделирования, однако атомы Fe залегают несколько глубже — на глубине 0,35 мкм.

2. Исследование методом ЭПР дефектной структуры кремния, имплантированного ионами атомов переходных металлов

Метод ЭПР — высокочувствительная методика, которая дает уникальную информацию о типах парамагнитных центров (ПЦ) и химических связях в веществах, позволяет однозначно определить положение в кристалле примесных атомов и хорошо подходит для изучения взаимодействий дефектов между собой как в матрице кристалла, так и с внутрикристаллическим окружением.

Нами исследовалась зависимость характера насыщения парамагнитных центров, введенных имплантацией ионов кобальта, железа и никеля от флюенса, что показано на рис. 1–3.

При начальных флюенсах имплантации (10¹⁴ и 3·10¹⁴ см⁻²) кривые аппроксимируются зависимостью, близкой к экспоненциальной, и выходят на насыщение с ростом мощности СВЧ-излучения, т.е. существуют центры с различными временами релаксации, которые насыщаются по-разному. Кривая данного типа представляет собой суперпозицию 2 линий. При малых уровнях мощности кривая имеет линейный характер, в то время как при больших мощностях кривая имеет тенденцию к насыщению. Это свидетельствует о том, что парамагнитные центры, дающие вклад в сигнал ЭПР, либо имеют различную природу, либо времена релаксации зависят от числа парамагнитных центров и однородности их распределения по образцу. Под различной природой парамагнитных центров подразумевается существование

центров с различными временами парамагнитной релаксации, которые насыщаются по-разному и показывают, что аморфные области в кремнии являются не связанными в протяженный слой, и наряду с ними существуют разупорядоченные области с точечными дефектами (они сильно насыщаются).

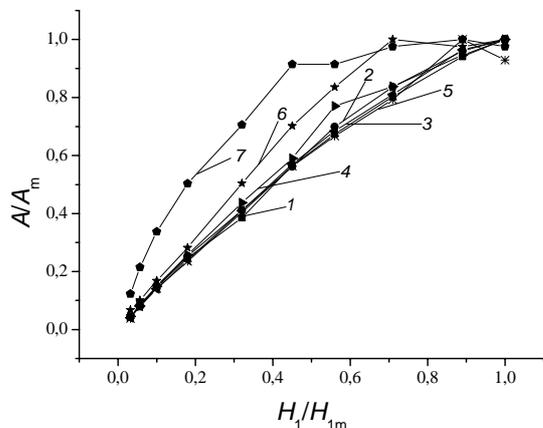


Рис. 1. Зависимость амплитуды линии парамагнитных центров аморфных областей (ПЦАО) кремния, имплантированного ионами никеля, от мощности СВЧ-излучения: флюенсы имплантации (1) — $3 \cdot 10^{16}$, (2) — 10^{16} , (3) — $3 \cdot 10^{15}$, (4) — 10^{15} , (5) — $7 \cdot 10^{14}$, (6) — $3 \cdot 10^{14}$, (7) — 10^{14} см^{-2} (H_{1m} — максимальное значение H_1 -компоненты СВЧ-поля, A/A_m — нормированное на максимальное значение амплитуды сигнала)

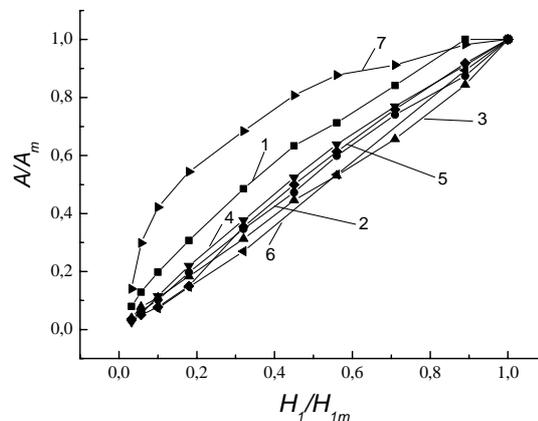


Рис. 2. Зависимость амплитуды линии ПЦАО кремния, имплантированного ионами железа, от мощности СВЧ-излучения: флюенсы имплантации (1) — $3 \cdot 10^{16}$, (2) — 10^{16} , (3) — $3 \cdot 10^{15}$, (4) — 10^{15} , (5) — $7 \cdot 10^{14}$, (6) — $3 \cdot 10^{14}$, (7) — 10^{14} см^{-2}

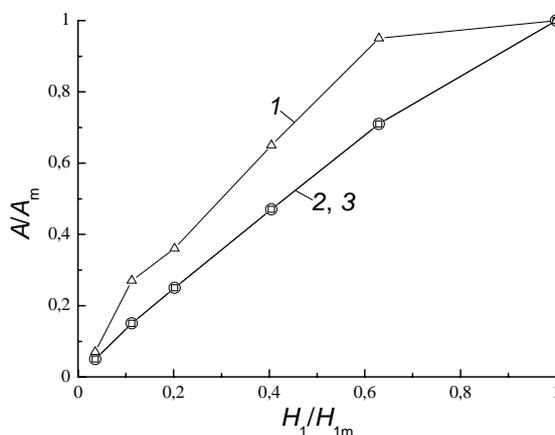


Рис. 3. Зависимость амплитуды сигнала ПЦАО кремния, имплантированного ионами кобальта, от мощности СВЧ-излучения: флюенсы имплантации (1) — $3 \cdot 10^{14}$, (2) — 10^{15} , (3) — $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ [9]

Изучение зависимости интенсивности сигнала аморфного кремния от мощности СВЧ-излучения для больших флюенсов имплантации ($\geq 7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) показывает, что для данных образцов зависимость амплитуды сигнала ЭПР от СВЧ-мощности близка к линейной, что характерно для парамагнитных центров аморфных областей, как мы отмечали в работе [9]. Это позволяет сделать вывод, что в сформированных структурах аморфный слой является непрерывным и однородным с толщиной, которая растет с увеличением флюенса имплантации.

Отметим некоторые различия в характере насыщения парамагнитных центров для различных флюенсов имплантации указанных ионов. Так, при внедрении ионов никеля по достижении флюенса $7 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ кривые практически совпадают и являются линейными (рис 1).

Для флюенсов имплантации ионов железа в кремний $3 \cdot 10^{14}$ и $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ наблюдается отклонение от линейной зависимости кривых насыщения сигнала ПЦ аморфного кремния в сторону меньших значений. Это, возможно, свидетельствует о нелинейных процессах, происходящих в модифицированном кремнии.

Методика определения начальных и критических доз аморфизации (порога аморфизации) по зависимости амплитуды сигнала ЭПР при разной мощности СВЧ-излучения не только подтверждает, но и уточняет данные резерфордского обратного рассеяния. Она является не только неразрушающей методикой, но и более чувствительной к определению порога аморфизации материала за счет регистрации дефектов на спиновом уровне.

3. Теоретический расчет порога аморфизации кремния при его имплантации ионами группы железа и сравнение с экспериментальными результатами

Проведем сравнение полученных экспериментальных результатов по определению порога аморфизации с теоретическими расчетами. Для этого воспользуемся энергетическим критерием аморфизации: его значение в отсутствие отжига дефектов составляет $5\text{--}6 \cdot 10^{23} \text{ эВ/см}^3$ [10].

Скорость введения дефектов описывается следующим уравнением [4]:

$$\frac{dN'}{dD} = N_d(x) \left[1 - \frac{N'}{N} \right], \quad (1)$$

где N' — концентрация дефектов; D — флюенс; $N_d(x)$ — число смещений, создаваемых одним ионом на единице пути; N — предельная концентрация смещенных атомов (атомная плотность материала); $[1 - N'/N]$ — множитель, учитывающий уменьшение скорости генерации дефектов вследствие частичного повреждения кристалла предыдущими ионами. Для линейного каскада [4]:

$$N_d(x) = \frac{0,42}{E_d} \left(\frac{dE}{dx} \right)_n, \quad (2)$$

подставляя уравнение (2) в (1) и решая его, получим

$$N' = N \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{0,42}{E_d N} \left(\frac{dE}{dx} \right)_n D_c \right] \right\}, \quad (3)$$

где E_d — энергия смещения атома кремния из узла.

Согласно [4], при критическом флюенсе аморфизации D_c произведение $(dE/dx)_n D_c$ в соответствии с энергетическим критерием аморфизации должно быть равно $6 \cdot 10^{23} \text{ эВ/см}^3$, E_d составляет $14\text{--}16 \text{ эВ}$.

Для определения D_c воспользуемся уравнением (2). Находим значение $N_d(x) = 1 \text{ ат/Å}$ из результатов моделирования SRIM/TRIM 2003 для кремния, имплантированного ионами атомов переходных металлов, и, воспользовавшись энергетическим критерием аморфизации, выразим критическую дозу аморфизации:

$$D_c = \frac{0,42 \cdot 6 \cdot 10^{23} \text{ эВ/см}^3}{E_d N_d(x)}. \quad (4)$$

Теоретически рассчитанная величина критической дозы аморфизации $D_c \approx 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ практически совпадает с экспериментально определенной величиной ($1 \cdot 10^{14} > D_c > 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) для кремния, имплантированного ионами никеля, кобальта и железа, определенной методом POP.

Заклучение

В результате выполнения работы были сформированы твердотельные слои "аморфный кремний — атомы переходного металла — кристаллический кремний" и исследована их микроструктура методами электронного парамагнитного резонанса и резерфордского обратного рассеяния. Метод РОР позволил установить кинетику образования аморфной фазы, определить ее толщину, а также глубину залегания ионов переходного металла. Методом электронного парамагнитного резонанса было установлено, что зависимость амплитуды сигнала ЭПР от мощности СВЧ-излучения носит экспоненциальный характер для малых флюенсов имплантации, что говорит о наличии парамагнитных центров различных типов. После порога аморфизации данная зависимость носит линейный характер, что свидетельствует о полной аморфизации слоя и подтверждает результаты РОР.

Теоретически было рассчитано, что критическая доза аморфизации для кремния, имплантированного ионами железа, никеля и кобальта, приблизительно равна $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, что согласуется в большой степени с экспериментальными данными ($1 \cdot 10^{14} > D_c > 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), определенными методом РОР и ЭПР.

MICROSTRUCTURE OF SILICON COMPOUNDS WITH TRANSITION METALS

A.O. KOROBKO

Abstract

The microstructure of solid state layers "amorphous silicon—transition metal atoms—crystalline silicon" have been investigated by means of electron paramagnetic resonance and Rutherford backscattering spectroscopy. The kinetics of amorphous phase formation, the thickness of amorphous layer and the depth profile of implanted transition metal atoms have been stated. The amorphisation threshold has been calculated theoretically and compared to experimental results.

Литература

1. *Достанко А.П., Баранов В.В., Шаталов В.В.* Пленочные токопроводящие системы СБИС. Минск, 1989.
2. *Witzmann A.* RUBSODY — an interactive program for RBS analysis, manual of the program. Friedrich Schiller Universitaet. Jena, 1991.
3. *Коробко А.О., Сушко М.И.* // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2005. № 5. С.77–80.
4. *Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф.* Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела. Минск, 2001.
5. *Amekura H., Kitazawa H., Umeda N. et al.* // NIM B. 2004. Vol. 222. P. 114–122.
6. *Kinsinger V., Dezsi I., Steiner P., Langouche G.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. Vol. 2. P. 4955–4961.
7. *Tan Z., Namavar F., Budnick J.I., et al.* // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46, N 7. P. 4077–4085.
8. *Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.* The stopping and range of ions in solids. Pergamon, New York, 1985. Chapter 8.
9. *Poklonski N.A., Lapchuk N.M., Korobko A.O.* // Semiconductors. 2006. Vol. 40, N. 10. P. 1151–1154.
10. *Christel L.A., Gibbons J.F., Sigmon T.W.* // J. Appl. Phys. 1981. Vol. 52, N 12. P. 7143–7146.