

УДК 537.534.8

ИЗУЧЕНИЕ ПРОФИЛЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОГО В КРЕМНИЙ, И ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ

© 2021 г. Б. Э. Эгамбердиев^а, *, А. А. Акбаров^а

^аТашкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова,
Ташкент, 100095 Узбекистан

*e-mail: bahrom_prof@mail.ru

Поступила в редакцию 18.10.2020 г.

После доработки 12.01.2021 г.

Принята к публикации 17.01.2021 г.

Приводятся результаты исследования профилей распределения атомов никеля, имплантированных в кремний, в зависимости от дозы облучения и температуры отжига методом резерфордовского обратного рассеяния. Изучено влияние термического отжига на распределения никеля и, в частности, кислорода. Доказано, что при определенных условиях термической обработки и дозах облучения на поверхности монокристалла образуются так называемые эпитаксиальные силициды, которые могут играть роль проводящих слоев или металлических покрытий. Отмечена возможность использования метода резерфордовского обратного рассеяния для анализа распределения концентрации легирующих примесей и их взаимодействия.

Ключевые слова: примесь, термический отжиг, тонкие слои, доза облучения, температура активации, ионная имплантация, эпитаксиальные силициды.

DOI: 10.31857/S1028096021060066

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, в кремнии, легированном элементами переходных групп, в частности никелем, наблюдается ряд физических явлений, представляющих научный и практический интерес [1–4]. Получение тонких слоев имплантированных атомов в приповерхностной области кремния с заданными электрофизическими свойствами важно, в частности, для технологий создания различных датчиков и приборов высокой чувствительности. Наиболее интересно в этой области введение примеси элементов переходных групп, в частности никеля. С технологической точки зрения создать достаточную концентрацию тонких слоев в кремнии на ограниченной глубине диффузионным методом невозможно из-за большого коэффициента диффузии этих элементов. Поэтому прибегают к методу ионного легирования. Так как примеси никеля в кремнии могут находиться в узлах и междоузлиях кристаллической решетки и взаимодействовать с ее дефектами, их распределение при ионной имплантации и механизм их активации представляют определенный интерес. Однако в литературе практически отсутствуют работы, посвященные ионной имплантации и исследованию профиля распределения никеля в кремнии по глубине.

Ионная имплантация в зависимости от дозы и энергии облучения приводит к существенному изменению состава, структуры и свойств полупроводниковых материалов. В этом отношении монокристаллы кремния, легированные ионами Ni с энергией 20–40 кэВ, представляют особый интерес, так как при низких дозах облучения ($D < 10^{15} \text{ см}^{-2}$) и большой концентрации, которые невозможно получить методом термодиффузии, и при высоких дозах ионов образуются силициды металлов с новыми физическими свойствами. Однако такие силициды в настоящее время получают методами молекулярно-лучевой и твердофазной эпитаксии. Получение скрытых проводящих пленок силицидов Ni методом ионной имплантации и исследование их физико-химических, электрофизических свойств пока еще находятся в стадии развития. Кроме того, изучение изменений структуры очень тонких слоев поверхности связано с определенными трудностями. Во-первых, использование рентгеновских лучей требует очень сложных методических процедур. Так как рентгеновские лучи проникают очень глубоко в кристалл, для получения достоверных результатов на исследуемой глубине необходимо нанести на поверхность образца некоторой слой пленки известного и чистого элемента.

Во-вторых, очень трудно аналитически выделить рентгеновские рефлексы, связанные именно с нужной глубиной. Поэтому, не вдаваясь в подробности структуры и ее параметры, для определения структурных изменений использовали растворный электронный микроскоп РЭМ-200.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе приводится ряд новых оригинальных результатов исследования свойств, влияния отжига на кристаллическую структуру поверхности кремния, легированного ионами никеля. Как известно, среди переходных элементов никель обладает достаточно высокой растворимостью и большим коэффициентом диффузии. Выбор никеля в качестве компенсирующей примеси обусловлен тем, что в широкой области температур ($100\text{--}450^\circ\text{C}$) состояние атомов примеси в решетке кремния достаточно стабильно и, соответственно, параметры легированного кремния. Технология легирования кремния никелем с заданными параметрами разработана и освоена практически на промышленном уровне и не требует дополнительных операций (механических, химических и других) после диффузионного легирования. Можно легировать никелем кремниевые пластины достаточно большой площади, более 100 см^2 , что очень важно для промышленного и серийного выпуска преобразователей температуры с воспроизводимыми параметрами.

Были проведены экспериментальные исследования концентрационных профилей распределения атомов Ni, имплантированных в кремний с энергией $E_0 = 40\text{ кэВ}$ при дозе облучения в интервале $10^{15}\text{--}10^{17}\text{ см}^{-2}$. В качестве исходного материала использован кремний марки КДБ с удельным сопротивлением $\rho = 10\text{ Ом} \cdot \text{см}$, исследования проводили методами вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), резерфордовского обратного рассеяния и электронной оже-спектроскопии.

В качестве объектов исследований использовали слитки монокристаллического кремния *n*- и *p*-типов, легированного бором или фосфором соответственно, с концентрацией от 10^{13} до 10^{18} см^{-3} , выращенного методом Чохральского и бестяжной зонной плавки. В качестве примесей были выбран элемент переходной группы никель. Выбор примеси продиктован тем, что, с одной стороны, поведение и свойства кремния, легированного этой примесью, мало изучены, а с другой стороны, возможностями выявления новых особенностей, связанных с наличием у примеси незаполненной *3d*-оболочки. Применяли метод ионной имплантации.

Имплантацию ионов Ni с энергией 40 кэВ в кремний вдоль кристаллографической оси [111]

осуществляли на установке ИЛУ-3. Профиль распределения никеля в кремнии измеряли на вторично-ионной масс-спектрометрической установке LAS-2200 фирмы Riber и на установке, описанной в [5]. Удельное сопротивление образцов измеряли четырехзондовым методом.

На рис. 1 представлена аналитическая камера. В состав комплекса входят три ростовые камеры (1, 2 и 3). В камере 1 осуществлялся эпитаксиальный рост кремния, силицида кобальта CoSi_2 и фторида кальция CaF_2 . Другая камера была оборудована тремя источниками молекулярных пучков: двумя электронно-лучевыми испарителями 2 и 3, служащими источниками кремния и никеля соответственно, и эффузивного источника 4 для осаждения CaF_2 . Образец 5, укрепленный на молибденовом держателе, помещали внутрь камеры на манипулятор 6. Манипулятор был оборудован нагревателем 7 и термопарой 8, позволяющими регулировать температуру образца в диапазоне от комнатной температуры до 1000°C с точностью 0.5°C . Для обеспечения равномерного нагрева образца и равномерного осаждения испаряемых материалов было предусмотрено вращение держателя с образцом при помощи электромотора.

Ростовая камера была оборудована дифрактометром быстрых электронов на отражение, позволяющим анализировать структуру поверхности кристалла непосредственно в процессе роста. Дифрактометр включал в себя электронную пушку 9 и люминесцентный экран 10. Для контроля состава атмосферы остаточных газов использовали квадрупольный газоанализатор 11. В аналитической камере 3 исследовали выращенные эпитаксиальные структуры методами оже-электронной спектроскопии, вторично-ионной масс-спектрометрии. Вакуум в системе поддерживали на уровне $5 \times 10^{-9}\text{ Па}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 2 представлены спектры обратного рассеяния ионов He^+ на монокристалле Si(111), имплантированному ионами Ni^+ при дозе от 10^{15} до 10^{17} см^{-2} . Видно, что в спектре пик, характерный для Ni, появляется при дозе $D \approx 10^{15}\text{ см}^{-2}$. Одновременно изучали кристаллическую структуру поверхности и электрофизические свойства ионно-легированных слоев. Результаты этих экспериментов показали, что при $D \leq 10^{15}\text{ см}^{-2}$ пока еще не происходит заметное разупорядочение приповерхностного слоя, а концентрация электроактивных атомов Ni не превышает $\sim 5 \times 10^{13}\text{ см}^{-3}$.

Увеличение дозы до $5 \times 10^{15}\text{ см}^{-2}$ практически не приводит к увеличению концентрации электроактивных атомов Ni. Приповерхностная область частично разупорядочивается, а пик обрат-

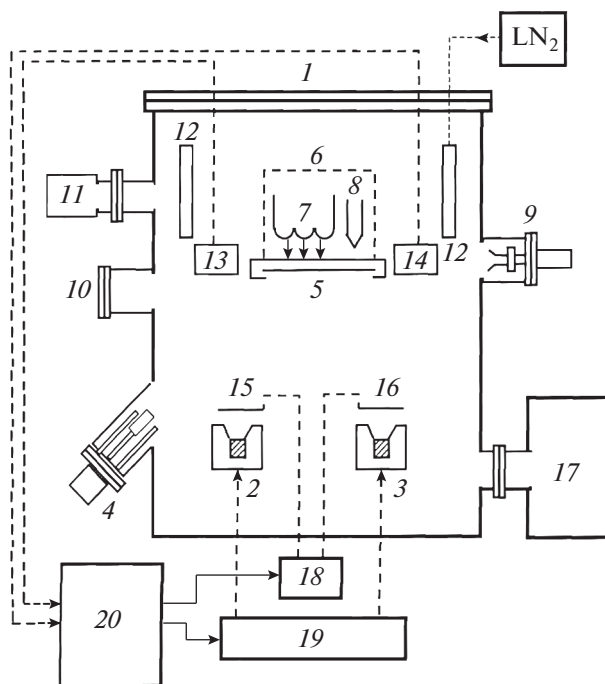


Рис. 1. Аналитическая камера роста: 1, 2, 3 – электронно-лучевые испарители; 4 – эффузионный источник; 5 – образец; 6 – манипулятор; 7 – нагреватель; 8 – термопара; 9 – электронная пушка дифрактометра быстрых электронов; 10 – люминесцентный экран; 11 – квадрупольный газоанализатор; 12 – криопанель; 13, 14 – кварцевые датчики скорости осаждения; 15, 16 – заслонки; 17 – ионный насос; 18 – управление заслонками с терм приводом; 19 – источники питания электронно-лучевых испарителей; 20 – ЭВМ.

ного рассеяния на Ni становится более четким и интенсивным. При дозе 10^{16} см⁻² происходит аморфизация приповерхностного слоя и наблюдается существенный рост пика Ni, а на отдельных участках ионно-легированного слоя появляются кластерные фазы Ni + Si. Эти изменения происходят до дозы $(8-10) \times 10^{16}$ см⁻². Дальнейшее увеличение дозы не приводит к заметному изменению относительной интенсивности пиков Si и Ni. Поэтому дозу $D \approx 10^{17}$ см⁻² можно принимать как дозу насыщения.

Для целенаправленной модификации свойств ионно-легированных материалов во многих случаях требуется послеимплантационный отжиг. Как известно, даже при низких дозах облучения концентрация электрически активных металлов в Si в десятки раз меньше концентрации введенной примеси. Послеимплантационный отжиг может способствовать увеличению концентрации электроактивных атомов. Такой отжиг особенно необходим для образцов, имплантированных высокой дозой ионов. Поэтому при высоких дозах облучения приповерхностная область полностью

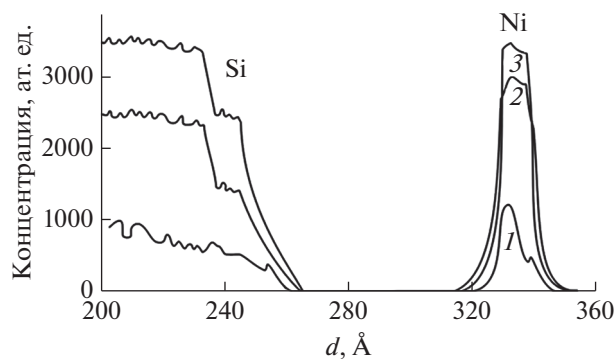


Рис. 2. Спектры резерфордского обратного рассеяния ионов He⁺ на монокристалле Si, легированного ионами Ni с энергией 40 кэВ при дозе: 10^{15} (1); 10^{16} (2); 10^{17} см⁻² (3).

амортизируется, и не формируются однородные соединения металлов.

На рис. 3 приведены профили распределения Ni в Si для двух доз облучения. Профили были получены методом ВИМС [6]. Как видно из рисунка, максимум распределения по глубине не очень сильно отличается от Fe в Si и составляет 335 Å. Эксперименты показали, что и в случае Ni при больших дозах облучения 10^{17} см⁻² при отжиге при температуре 850–900°C образуется эпитаксиальная пленка силицида Ni. При отжиге образцов до $T \geq 650^\circ\text{C}$, легированных дозой $D \leq 10^{15}$ см⁻², наблюдается резкое увеличение концентрации активных атомов в приповерхностном слое. Путем выбора температуры и длительности отжига можно достичь равномерного распределения примесей в объеме кристалла до определенной глубины.

На рис. 4 представлены электронно-микроскопические изображения поверхности Si до и после ионного легирования, а также после обработки при разных температурах. Как видно из рисунков, в случае чистого кремния поверхность гладкая и равномерная, так как образцы были отшлифованы и отполированы (рис. 4а). После ионного легирования, в зависимости от дозы облучения и типа ионов, электронно-микроскопическая картина существенно изменяется (рис. 4б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурный отжиг сильно влияет на состояние имплантированных образцов. При малых дозах облучения и термическом отжиге до 800°C существенных изменений не происходит. При температуре 800°C и выше на электронно-микроскопическом изображении поверхности наблюдаются некоторые окантованные области, характерные для монокристаллов. Элементный анализ этих “окантовок” методом электронной оже-

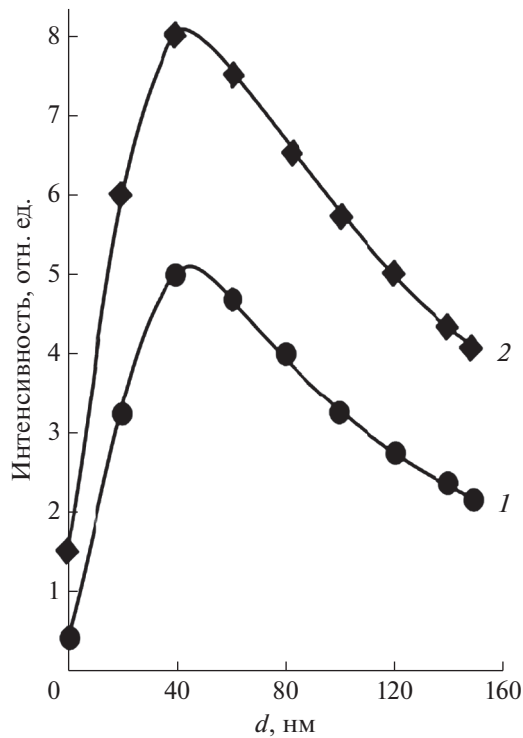


Рис. 3. Профили распределения легированных атомов Ni в Si, полученные методом ВИС, доза: 10^{16} (1); 10^{17} см^{-2} (2).

спектроскопии показал, что они состоят в основном из атомов Si и Ni и частично — кислорода. Распределение оже-пиков кремния и никеля по амплитудам позволяет утверждать, что эти области являются силицидами типа NiSi₂.

В процессе термообработки при $T \approx 750^\circ\text{C}$ концентрация электроактивных атомов Ni увеличивается до $(2-5) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что в четыре—пять раз больше, чем при диффузионном легировании. Дальнейшее увеличение температуры отрицательно влияло на концентрацию электроактивных атомов никеля. Начиная с температуры 1000°C , концентрация была сравнима с концентрацией, получаемой при диффузионном легировании. В образцах кремния, имплантированных Ni, заметное увеличение концентрации электроактивных атомов происходило при температурах отжига выше 600°C . По мере увеличения температуры отжига ($600-1250^\circ\text{C}$) концентрация электроактивных атомов Ni увеличивалась монотонно в пределах $10^{15}-6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, превышающих концентрацию электроактивных атомов, достигаемую при диффузионном легировании. Изучение профилей распределения показало, что активация примесных атомов происходит в тонком приповерхностном слое. Распределение концентрации электроактивных атомов в тонком слое не

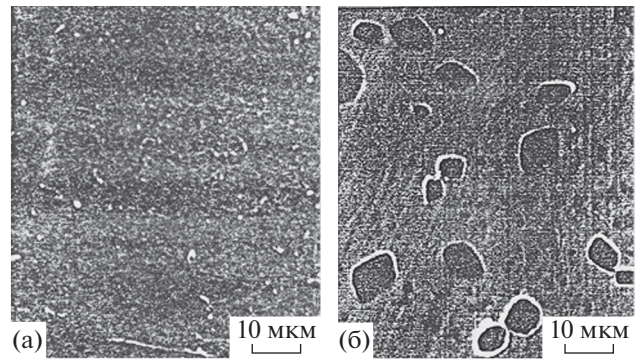


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения поверхности чистого кремния (а) и поверхности, облученной ионами Ni⁺ (доза 10^{16} см^{-2}), после отжига при температуре 850°C (б).

гауссово, а монотонно убывающее вглубь кристалла [7–9].

Температурный отжиг сильно влияет на состояние имплантированных образцов. При малых дозах облучения и термическом отжиге до 800°C электронная картина существенно не изменяется. При температуре 800°C и выше на картине наблюдаются некоторые окантованные области, характерные для монокристаллов. Дальнейшее повышение температуры отжига до 1100°C приводит к существенному изменению состояния поверхности. Электронная картина соответствует переходу от “эпитаксиальной” поверхности к аморфной. Эти изменения относятся не только к структуре, но и к составу поверхности. Заметно уменьшаются амплитуды пиков легирующих элементов, что свидетельствует о разложении силицидных слоев и частичном испарении легирующих примесей. Результаты этих экспериментов доказывают, что сложные поверхностные процессы зависят от температуры и дозы легирующих примесей [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных данных подтверждает, что в процессе ионной имплантации как на поверхности образца, так и на глубине максимум распределения никеля в основном меняется за счет содержания и изменения концентрации кислорода. Можно предположить, что внедренные ионы никеля в основном вытесняют кислород. Это предположение оправдывается в случае, если кислород в кристалле кремния не находится в химическом соединении. Процесс ионной имплантации влияет не только на состояние кислорода, но также и на состояние дефектов. Созданные дефекты как на поверхности, так и на глубине кремния открывают свободные радикалы, в частности кислород. Полученные результаты хорошо согласуются с аналогичными данными, полученными

методом ВИМС. Отмечена возможность использования метода Резерфордского обратного рассеяния для анализа распределения концентрации легирующих примесей и их взаимодействия. Анализ полученных результатов показывает, что легирование кремния ионами переходных металлов имеет ряд преимуществ по сравнению с диффузионным легированием: активация примесей непосредственно в процессе имплантации или при низкотемпературном отжиге; резкое увеличение концентрации электроактивных атомов в тонком приповерхностном слое; получение резких n - p -переходов; получение термостабильных легированных слоев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986. 176 с.
2. Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов IV периода. М.: Металлургия, 1971. 584 с.
3. Лифшиц В.Г. Электронная спектроскопия и атомные процессы на поверхности кремния М.: Наука, 1985. 260 с.
4. Суздальев И.П. Нанотехнология. Физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Комкнига, 2006. 592 с.
5. Эгамбердиев Б.Э. Электронно-спектроскопические исследования физических свойств эпитаксиальных комбинаций и ионно-имплантированных слоев в кремнии: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.04. М.: МФТИ, 2003. 243 с.
6. Эгамбердиев Б.Э., Бахадырханов М.К. Профили распределения по глубине имплантированных атомов переходной группы Ni в Si. // Матер. I Всероссийской конф. по материаловедению и физико-химическим основам технического получения легированных кристаллов кремния. Москва, 1996. С. 134.
7. Зайнабидинов С.З., Мусаев К.Н., Тургунов Н.А., Тураев А.Р. // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 11. С. 1195.
8. Асташенков А.С., Бринкевич Д.И., Петров В.В. // Докл. БГУИР. 2018. № 8(38). С. 37.
9. Bakhadurkhanov M.K., Iliyev Kh.M., Ayirov K.S., Abdurakhmatov V.A. // Inorg. Mater. 2011. V. 47. № 9. P. 962.
10. Egamberdiyev B.E., Rakhmanov A.T. // Int. J. Adv. Res. Sci. Eng. Technol. 2018. V. 5. Iss. 1. P. 5038.
11. Эгамбердиев Б.Э., Насриддинов С.С. // Химическая технология контроля и управления. 2010. № 1–2. С. 101.

Study of the Distribution Profile for Nickel Implanted in Silicon and the Effect of Annealing on the Structure

B. E. Egamberdiyev^{1,*}, A. A. Akbarov¹

¹Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, Tashkent, 100095 Uzbekistan

*e-mail: bahrom_prof@mail.ru

The results of studying the profiles of distribution of nickel atoms implanted in silicon by the Rutherford backscattering method depending on the irradiation dose and annealing temperature are presented. The effect of thermal annealing on the distribution of nickel and, in particular, oxygen is studied. It has been proved that under certain conditions of heat treatment and radiation doses, so-called epitaxial silicides are formed on the surface of a single crystal, which can play the role of conducting layers or metal coatings. The possibility of using the Rutherford backscattering method for analyzing both the distribution of the concentration of dopants and their interaction is noted.

Keywords: impurities, thermal annealing, thin layers, irradiation doses, activation temperature, ion implantation, epitaxial silicides.