

УДК 537.534.8

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

<https://doi.org/10.5281/zenodo.15152068>

Б.Э.Эгамбердиев¹, Ш.А.Сайфуллоев², Х. Х. Мамиров¹

¹Институт военной авиации Республики Узбекистан

²Национальный университет Республики Узбекистан

[e-mail: bahromprof@gmail.com](mailto:bahromprof@gmail.com)

Аннотация

В работе приведены результаты исследований изучения профилей распределения имплантированных атомов железа в кремнии в зависимости от дозы облучения и температуры отжига методом РОР. Полученные результаты подтверждают аналогичные данные, полученные ВИМС. Изучено влияние термоотжига на распределение железа и других примесей, в частности, кислорода. Приведена возможность использования метода РОР для анализа концентрационного распределения и взаимодействия примесей между собой. Одновременно исследовались кристаллическая структура поверхности и электрофизические свойства ионно-легированных слоев.

Установлено, что при $D \leq 10^{15}$ ион/см² не происходит заметное разупорядочение приповерхностных слоёв, а концентрация электроактивных атомов Fe не превышает $\sim 5 \cdot 10^{13}$ см⁻³. Увеличение дозы до $5 \cdot 10^{15}$ ион/ см² практически не приводит к увеличению концентрации электроактивных атомов Fe. При этом приповерхностная область частично раз упорядочивается, а пик обратного рассеяния от Fe становится более чётким и интенсивным. При дозе облучения $D \approx 10^{16}$ ион/ см² происходит аморфизация приповерхностного слоя и существенный рост пика Fe, а на отдельных участках ионно-легированного слоя начинают появляться кластерные фазы Fe+Si до дозы $(8 \div 10) \cdot 10^{16}$ ион/ см². Установлено, что дальнейшее увеличение дозы не приводит к заметному изменению относительной интенсивности пиков Si и Fe, поэтому доза $D \approx 10^{17}$ ион/ см² является дозой насыщения.

Ключевые слова

примесь, профиль распределения, железо, кремний, термический отжиг, глубина легирования, концентрационное распределение, доза облучения, температура активации, ионная имплантация

Введение

В настоящее время нельзя представить себе дальнейшего прогресса в таких областях науки, как: микро – и нанoeлектроника, оптика тонких пленок, технология гомо – и гетерoэпитаксиального роста пленок, молекулярно – лучевая эпитаксия, твердофазная эпитаксия, ионное легирование, ионно – стимулированный синтез химических соединений и т.д., без успеха в понимании микроскопической природы поверхности и разнообразных явлений, протекающих в приповерхностных слоях твердых тел под воздействием ионизованных и молекулярных пучков, которой обязан способствовать развитию нового направления в физике твердого тела, связанного с изучением процессов кристаллического роста сверхтонких эпитаксиальных пленок и исследованием физических эффектов в многослойных гетеро структурах, в частности, в квантовых ямах и сверх решётках. Такие системы демонстрируют совершенно новые физические (электрические, оптические, тепловые и др.) свойства, не наблюдаемые в объемных кристаллах. Значительные успехи, достигнутые в области эпитаксиальное – планарной технологии и ионной имплантации при использовании современных методов субмикронной литографии, ионно – лучевого легирования, ионно – лучевого травления, локальной эпитаксии, позволили в настоящее время промышленный выпуск сверхбольших интегральных схем на основе кремния. Однако, огромный интерес исследователей к целенаправленному изменению и изучению физико-химических свойств поверхности твердых тел, в первую очередь, обусловлен большой практической значимостью полученных результатов для различных областей современной науки и техники.

В настоящее время ионная имплантация – ключевой этап в технологии создания интегральных микросхем и многих других полупроводниковых устройств и приборов. В узком понимании ионная имплантация – технологический прием внедрения ускоренных ионов в твердую мишень с целью ее легирования. В широком смысле этот термин означает научно-техническое направление, находящееся на стыке физики твердого тела, радиационной физики, неравновесной термодинамики, физической химии, математической статистики, использующее достижения вакуумной техники и техники высоких напряжений, целью которого является управление свойствами материалов с помощью ионных пучков; здесь внедрение ионов –

эпизод в длинной цепочке процессов, происходящих в твердом теле как непосредственно при имплантации, так и при его послед релаксации.

Наибольшие успехи ионной имплантации были достигнуты в области планарной технологии полупроводниковых приборов и интегральных схем. Именно с ионной имплантацией в значительной степени связано бурное развитие микроэлектроники в последние десятилетия.

Имплантация кремния ионами железа, кобальта и никеля используется для создания магнитных нанокластеров и силицидов металлов [1–4]. Композиционные материалы на основе магнитных нанокластеров находят применение при разработке новых элементов хранения информации [5]. Силициды металлов используются также в качестве материалов для контактов и межсоединений элементов интегральных микросхем. Так в кремнии легированного элементами переходных групп, в частности железа, наблюдаются ряд физических явлений, представляющих научный и практических интерес [5-6].

Ионная имплантация в зависимости от дозы и энергии облучения приводит к существенному изменению состава, структур и свойств полупроводниковых материалов. В этом отношении монокристаллы кремния, легированные ионами железа с энергией $E=20\div40$ кэВ, представляют особый интерес, так как при низких дозах облучения ($D<10^{15}$ см²) большой концентраций, которые невозможно получать методом термодиффузии; при высоких дозах ионов образуются силициды металлов новыми физическими свойствами. Однако, такие силициды в настоящее время получают методами МЛЭ и ТФЭ. Получение скрытых проводящих плёнок силицидов железа методом ионной имплантации и исследования их физико-химических, электрофизических свойств пока ещё находятся в стадии развития. Кроме того, изучение структуры изменений в очень тонких слоях поверхности связано с определёнными трудностями. Использование рентгеновских лучей требует очень сложных методических процедур. Так как рентгеновские лучи проникают очень глубоко в кристалл, для получения достоверных результатов с интересующей нас глубины, необходима нанести на поверхность образца некоторой слой плёнки известного и чистого элемента. С другой стороны, очень трудно аналитически выделить рентгеновские рефлексы, связанные именно с интересующей нас глубиной.

Целью настоящего исследования являлось изучение профилей распределения имплантированных атомов железа в кремнии в зависимости от дозы облучения и температуры отжига.

Методика эксперимента

В данной работе приводится ряд новых оригинальных результатов по исследованию свойств влияние отжига на кристаллическую структуру поверхности кремния, легированного ионами железа. Выбор в качестве компенсирующей примеси железа обусловлен тем, что в широкой области температур, состояние атомов примеси в решётке кремния достаточно стабильно (100-450⁰C) и соответственно параметры кремния легированного им. Технология легирования кремния железа с заданными параметрами разработана и освоена нами практически на промышленном уровне и не требует дополнительных операций (механических, химических и т. д.), после диффузионного легирования. Можно легировать железа кремнёвые пластины достаточно большой площади, более 100 см², что очень важно для промышленного и серийного выпуска преобразователей температуры с воспроизводимыми параметрами.

Были проведены экспериментальные исследования концентрационных профилей распределения атомов железа, имплантированных в кремний с энергией $E_0 = 40$ кэВ с вариацией дозы облучения в интервале $10^{15} \div 10^{17}$ ион/см². В качестве исходного материала использован кремний марки КДБ с удельным сопротивлением $\rho=10$ Ом-см, исследования проводились использованием методов вторичной ионной масс- спектрометрии, обратного резефордовского рассеяния и электронной Оже- микроскопии.

В качестве объектов исследований использовались слитки монокристаллического кремния *n* и *p* – типов, легированного бором или фосфором соответственно, с концентрацией от 10^{13} до 10^{18} см⁻³, выращенным методом Чохральского и бестигельной зонной плавки. В качестве примесей были выбраны элементы переходной группы железа. Выбор этих примесей диктовался тем, что, с одной стороны, их поведение и свойства кремния, легированного этими примесями, оставалось мало изученными, а с другой стороны, возможностями выявления новых особенностей, связанных с наличием у этих примесей незаполненной 3d-оболочки. Применялся метод ионной имплантации. Имплантацию ионов железа, в кремний осуществляли на установке ИЛУ-3 при энергии ионов 40 кэВ вдоль кристаллографической оси(111). Профиль распределения железа, в кремнии измеряли на вторично-ионной масс-спектрометрической установке LAS-2200 фирмы “Riber” и на установке, описанной в [7]. Удельное сопротивление образцов измеряли четыре зондовым методом.

На рис.1 представлены аналитическая камера роста, где 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 сервоприводом; 19-источники питания электронно – лучевых испарителей; 20-ЭВМ. Образец 5, укрепленный на молибденовом держателе, помещали внутри камеры на манипуляторе 6. Манипулятор был оборудован нагревателем 7 и термопарой 8, позволяющими регулировать температуру образца в диапазоне температур от комнатной до 1000°C с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. 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 исследовали выращенные эпитаксиальные структуры методами Оже-электронной и вторично-ионной масс-спектрометрии. Вакуум в системе поддерживался на уровне 5×10^{-9} Па .

Результаты и их обсуждение

На рис.2 представлены спектры обратного рассеяния ионов He^+ от монокристалла Si(111), имплантированного ионами Fe^+ с дозой от 10^{15} до 10^{17} ион/ cm^2 .

Из рисунка видно, что на спектре пик, характерный для Fe, начинает появляться при дозе $D \approx 10^{15}$ ион/ cm^2 . Одновременно изучались кристаллическая структура поверхности и электрофизические свойства ионно-легированных слоёв.

Результаты проведенных экспериментов показали, что при $D \leq 10^{15}$ ион/ cm^2 пока ещё не происходит заметное разупорядочение приповерхностных слоёв, а концентрация электроактивных атомов Fe не превышает $\sim 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Увеличение дозы до $5 \cdot 10^{15}$ ион/ cm^2 практически не приводит к увеличению концентрации электроактивных атомов Fe. При этом приповерхностная область частично разупорядочивается, а пик обратного рассеяния от Fe становится более чётким и интенсивным. При дозе облучения $D \approx 10^{16}$ ион/ cm^2 происходит аморфизация приповерхностного слоя и существенный рост пика Fe, а на отдельных участках ионно-легированного слоя начинают появляться кластерные фазы Fe+Si. Эти изменения

происходили до дозы $(8 \div 10) \cdot 10^{16}$ ион/см². Дальнейшее увеличение дозы не приводит к заметному изменению относительной интенсивности пиков Si и Fe. Поэтому дозу $D \approx 10^{17}$ ион/см² можно принимать как дозу насыщения.

В указанном выше случае наибольшее значение концентрации электроактивных атомов достигала до $5 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Представляет интерес характер распределения атомов металлов по глубине в Si в зависимости от дозы облучения. При средних дозах облучения ($D \approx 10^{15} \div 10^{16}$ см⁻²) профиль распределения имеет очень сложную форму с несколькими максимумами. В качестве примера на рис.3 приведена зависимость концентрации Fe и Si по глубине для дозы ионов $D \approx 10^{16}$ ион/см².

Из рис.3 видно, что концентрации Fe на поверхности в области первого максимума ($d \approx 100 \text{ \AA}$) достигает до $25 \div 30$ ат. %. Основная часть имплантированных атомов располагаются в приповерхностной области до глубины $d \approx 300 \text{ \AA}$. При $d \geq 400 \text{ \AA}$ с ростом d концентрация железа резко уменьшается, а при глубине $800 \div 850 \text{ \AA}$ ее значение не превышает $1 \div 2$ ат. %. При высоких дозах облучения ($D > 10^{17}$ ион/см²) вместо нескольких максимумов появляется один максимум, и концентрация железа на поверхности резко уменьшается. Последняя объясняется увеличением скорости распыления поверхностных атомов. При $D \approx 10^{17}$ ион/см² распределение Fe имеет гауссовскую форму, максимум формируется в приповерхностных слоях $d \approx 400 \div 450 \text{ \AA}$. Содержание железа в максимуме равно $\sim 30 \div 35$ ат.%. Дальнейшее увеличение дозы ионов приводит к смещению максимума в сторону поверхности и его уширению. Это связано как с интенсивным распылением поверхностных слоев, так и с увеличением плотности приповерхностных слоёв вследствие образования силицидов металла. При этом концентрация железа в области широкого максимума составляла $35 \div 40$ ат. %. В этих слоях преимущественно образовывались соединения типа FeSi₂ [8-12]. На рис.4 приведена зависимость $C_{Fe}(d)$, облученная после прогрева при разных температурах Si(111), легированного ионами $Fe^{+c}D=10^{16}$ ион/см².

Видно, что после отжига при $T=800^{\circ}\text{C}$ концентрация электроактивных атомов железа в области максимума увеличивается в 1,3 раза. Увеличение температуры до 1000°C . приводило к увеличению концентрации железа в максимуме до 20 ат.%. В случае кремния легированного с $D=10^{17}$ ион/см², после прогрева зависимость $C_{Fe}(d)$ приобретает П-образную форму. При $T=1000^{\circ}\text{C}$ в этих слоях образуются соединения FeSi₂ со строгой стехиометрией, имеющий монокристаллическую структуру. Начиная с $T=1110^{\circ}\text{C}$ увеличение температуры приводит к разложению пленки FeSi₂ и испарению ее

компонентов с поверхности. Проведенная по специальной методике термообработка в температурном интервале $T=600\div 1200^{\circ}\text{C}$ показала, что при температуре 600°C происходит заметная активация атомов железа, о чём можно судить по увеличению поверхностного сопротивления образцов. При изотермическом отжиге независимо от температуры с ростом дозы имплантации эффективность имплантации усиливается.

Одновременно исследовались кристаллическая структура поверхности и электрофизические свойства ионно-легированных слоев. На рис.5. представлены электронные картины, полученные от поверхности Si до ионного легирования, после ионного легирования, а также после термической обработки при разных температурах.

Как видно из рисунка, в случае чистого кремния электронная картина имеет сплошной и равномерный вид, так как образцы были шлифованы и полированы (рис.5.а.). После ионного легирования, в зависимости от дозы облучения и типа ионов, электронная картина существенно меняется. Вид картины от гладкой поверхности переходит к картине шероховатой или матовой (рис.5.б.).

Температурный отжиг сильно влияет на состояние имплантированных образцов. При малых значениях дозы облучения и термическом отжиге в случае Fe до 800°C существенных изменений электронной картины не происходит. При температуре 800°C и выше на картине наблюдаются некоторые окантованные области характерные для монокристаллов. Элементный анализ этих окантовок методом электронной Оже спектроскопии показал, что они состоят в основном из атомов Si и Fe и частично-кислорода. Амплитудное состояние Оже пиков кремния и железа позволяет утверждать, что эти области являются силицидами типа FeSi_2 . Аналогичные картины наблюдаются в случае Fe при дозе облучения 10^{16} ион/см² ионами Fe окантованные области появляются при температуре 800°C и выше (рис.6).

Результаты этих экспериментов доказывают, что сложные поверхностные процессы зависят от типа, температуры и дозы легирующих примесей [13-20]. Совершенно иные результаты получаются при легировании кремниевых образцов большими дозами. На рис.7. представлены электронные картины поверхности кремния, легированного ионами Fe с дозой 10^{17} ион/см² после отжига при температуре 800°C . Как видно из рисунка, окантованные области как бы слились, образуя сплошной слой в виде монокристалла с большим количеством дефектов.

Заключение

Результаты изучения профилей распределения железа в кремнии, после различных термообработок показали, что путем выбора температуры и длительности отжига для каждой дозы облучения можно достичь равномерного распределения железа в объеме кристалла до определенной глубины с последующим участком относительно резкого уменьшения концентрации.

Анализ полученных данных подтверждает, что в процессе ионной имплантации как на поверхности, так и в объеме образца, максимум распределения железа, в основном, изменяется за счёт изменения концентрации кислорода. Можно предположить, что внедрение ионов железа в кремний вытесняет атомы кислорода.

Приведенное выше предположение оправдывается в случае, если кислород в кристалле кремния находится в свободном междоузельном состоянии. Процесс ионной имплантации влияет не только на состояние кислорода, но также и на состояние других дефектов.

Полученные результаты хорошо согласуются с аналогичными данными, полученными методами ВИМС. Выращенные образцы анализировались методом Оже - электронной спектроскопии (ОЭС). Отмечена возможность использования метода РОР для анализа как концентрационного распределения легирующих примесей, так и взаимодействия примесей между собой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Gerasimenko.N.N., ParkhomenkoYu.N. Silicon as material for nanoelectronics, // Technosfera, M. 2007.352P.
2. Biesinger M.C., Payne B.D., Grosvenor A.P., Lau L.W., Gersonb A.R., Smart R. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni // Appl. Surf. Sci. – 2011. – V. 257, No. 7. – P. 2717–2730. – doi: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051.
3. Pronin I.I., Gomonova M.V., Solovyev S.M., VilkoV.O.Yu., Vyalix D.V. // Condensed Matter Physics Journal, 53, 573 (2011).
4. Gomonova M.V., Pronin I.I. Journal of Technical Physics 81, 6, 120, (2011).
5. Lopatin O.M. Ion implantation of minerals and their synthetic analogs // Saabruken: Publishing House LAP. 2011. – 206 P.
6. Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов IV периода. // – М.: Металлургия, 1971, С.584.
7. Лифшиц В.Г. Электронная структура и силицид образование

в тонких плёнках переходных металлов на кремнии // Препринт, 1984, С.260.

8. Эгамбердиев Б.Э. «Электронно-спектроскопические исследования физических свойств эпитаксиальных комбинаций и ионно-имплантированных слоев в кремнии». Докторская диссертация – М, 2003, С 243.

9. Эгамбердиев Б.Э., Абдугаббаров М. Изучение некоторых особенностей профилей распределения имплантированных атомов Mn, Fe и Ni в Si // Вестник ТГТУ, 1994., Т.1-2., С.39-44.

10. Egamberdiev B.E., Iliev Kh.M., Nasriddinov S.S., Toshev A.R., Zoirova M.E. Photoelectric properties of silicon-based solar cells implanted with rare earth elements. // Conference . Russia, Vladivostok, 2006. PP. 204-208.

11. Эгамбердиев Б.Э. , Маллаев А. С. Кремниевые силицидные структуры на основе ионного легирования. // Т.:изд. «Наука и технология» 2019г. 168с.

12. Эгамбердиев Б.Э., Рахманов А.Т. и др. "Исследование методом РОР профиля распределения ионно-имплантированных атомов железа в кремнии ". // Science and world, 2018, vol.1, №1(53), с.57-60

13. Egamberdiev B.E., Rakhmanov A.T., Mallaev A.S., Rozikov S. Research by method of Rutherford backscattering distribution of ion-implanted atoms of Fe in Si. // Science and world.2018. 1(53).vol.1.p.57-60

14. Miquita D.R., Paniago R., Rodrigues W.N., Moreira M.V., Pfannes H.-D., Oliveira A.G. Growth of (3-FeSi₂ layers on Si(III) by solid phase and reactive deposition epitaxies. // Thin Solid Films. 2005. V. 493. P. 30 - 34.

15. Egamberdiev B.E., Mallaev A.S., Toshev A.R. Osobennosti elektronnoi struktury ionno -implantirovannykh sloev Ni, Fe i Co v kremnii. [Features of the electronic structure of ion-implanted Ni, Fe, and Co layers in silicon] // Mezhdunarodnaya konferenciya. Rossiya [International Conference], 2009, Russian, Tomsk, pp. 77-80. (In Russ.)

16. Avila J., Mascaraque A., Teodorescu C., Michel E.G., Asensio M.C. Fe/Si(III) interface formation studied by photoelectron diffraction. // Surf. Sci. 1997. V. 377 - 379. P. 856 - 860.

17. Hong S., Wetzel P., Gewinner G., Bolmont D., Pirri C. Formation of epitaxial Fe₃xSi_{1+t}(0<x<1) silicides on Si(III). // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. P. 5404-5411.

18. Hong S., Kafader U., Wetsel P., Gewinner G., Pirri S. Hith-resolution x- ray photoemission study of metastable Fe silicides core-electron states. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 17667.

19. Biesinger M.C., Payne B.D., Grosvenor A.P., Lau L.W., Gersonb A.R.,

Smart R. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni // Appl. Surf. Sci. - 2011. - V. 257, No. 7. - P. 2717-2730. - doi: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051 .

20. Phillips JM, Augustyniak WM. Growth of an epitaxial insulator-metal-semiconductor structure on Si by molecular beam epitaxy. // Applied physics letters. 1986;48(7):463-5.