Образование донорных центров при отжиге кремния, имплантированного диспрозием и гольмием

© О.В. Александров*, А.О. Захарьин*, Н.А. Соболев, Е.И. Шек, М.И. Маковийчук[#], Е.О. Паршин[#]

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия *Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, 197376 Санкт-Петербург, Россия #Институт микроэлектроники Российской академии наук, 150007 Ярославль, Россия

(Получена 9 февраля 1998 г. Принята к печати 10 февраля 1998 г.)

Установлено, что имплантация ионов диспрозия и гольмия с энергией 1 МэВ и дозой 10^{13} см⁻² в кремний и последующий отжиг при температурах $600 \div 900^{\circ}$ С сопровождаются образованием донорных центров. Концентрация донорных центров возрастает при увеличении концентрации кислорода в исходном материале или при дополнительной имплантации кислорода. Одинаковое поведение коэффициента активации и концентрационных профилей донорных центров в зависимости от температуры отжига и концентрации кислорода наблюдалось в Si:Dy и Si:Ho. Результаты указывают, что имеет место образование по крайней мере двух типов донорных центров, содержащих атомы редкоземельных элементов и(или) примеси кислорода.

Введение

В последнее время наблюдается резкий рост исследований свойств кремния, легированного эрбием (Si:Er) [1]. Это обусловлено перспективой его применения в кремниевой оптоэлектронике в качестве источника света на длине волны 1.54 мкм. Эффективность эрбиевой люминесценции зависит от спектра оптически и электрически активных центров, содержащих редкоземельный элемент (РЗЭ). Однако до сих пор отсутствует понимание процессов образования эрбиевых электрически активных центров в Si. С этой точки зрения изучение электрический свойств Si, легированного другими РЗЭ, является актуальным для установления общих закономерностей процессов образования электрически активных центров в таких системах. Кроме того, структуры на основе Si, легированного РЗЭ, могут служить источниками инфракрасного излучения. В частности, может оказаться перспективным Si, легированный диспрозием (Si:Dy) и гольмием (Si:Ho). Насколько нам известно, данные по образованию электрически активных центров для этих примесей отсутствуют. Цель настоящей работы заключается в исследовании электрических свойств слоев Si, имплантированных Dy и Ho.

Экспериментальные условия

В качестве подложек использовались полированные пластины кремния, выращенного методом бестигельной зонной плавки *n*-типа проводимости (*n*-FZ) с удельным сопротивлением $80 \div 140$ Ом · см и методом Чохральского *n*- и *p*-типа проводимости (*n*-Cz и *p*-Cz) с удельным сопротивлением 5 и 20 Ом · см соответственно. Концентрация кислорода в исходном материале составляла: $< 2 \cdot 10^{16}$ (*n*-FZ), $8.6 \cdot 10^{17}$ (*n*-Cz), $1.1 \cdot 10^{18}$ см⁻³ (*p*-Cz). Ионы диспрозия и гольмия с энергией 1 Мэв и дозой

 $Q_{\rm tot} = 1 \cdot 10^{13} \, {\rm cm}^{-2}$ имплантировались на установке High Voltage Engineering Europe B2K. В некоторые пластины дополнительно имплантировались ионы кислорода с энергиями 145 кэВ в Si: Dy и 140 кэВ (в Si: Ho) дозой $1 \cdot 10^{14} \, {\rm cm}^{-2}$, что соответствует концентрации в максимуме $\sim 5 \cdot 10^{18} \, {\rm cm}^{-3}$. Их энергия выбиралась таким образом, чтобы проецированные длины пробегов ионов P3Э и кислорода совпадали. Имплантация не сопровождалась аморфизацией материала и проводилась под углом 7°, чтобы предотвратить каналирование ионов.

Изохронные (в течение времени 30 мин) отжиги проводились в диапазоне температур 600 ÷ 900°С в хлорсодержащей атмосфере. Последняя представляла собой поток кислорода, содержащий 1 мол% четыреххлористого углерода.

Тип проводимости поверхностного слоя контролировался с помощью термозонда. Слоевое сопротивление R_s измерялось четырехзондовым методом. Распределение РЗЭ по глубине измерялось методом массспектроскопии вторичных ионов (SIMS) на установке Сатеса IMS 4f. Концентрационные профили носителей заряда определялись методом вольт-фарадных характеристик с помощью ртутного зонда. Коэффициент активации электрически активных центров, связанных с имплантацией РЗЭ, рассчитывался из соотношения $k = (e\mu R_s)^{-1}/Q_{tot}$, где e заряд электрона, $\mu = 1350 \text{ см}^2/\text{B} \cdot \text{с}$ подвижность электронов (предполагалось, что она не зависит от концентрации электронов).

Результаты и обсуждение

Вначале рассмотрим поведение примеси гольмия. На рис. 1 (кривая *1*) приведен SIMS-профиль полной концентрации РЗЭ гольмия после имплантации. Последующие



Рис. 1. Концентрационные профили атомов гольмия N(x) после имплантации (1) и электронов n(x) (2–7) в p-Cz-Si: Ho (2–4) и p-Cz-Si: Ho: O (5–7) после имплантации и отжига в течение 0.5 ч. Температура отжига T, °C: 2, 5 — 700; 3, 6 — 800; 4, 7 — 900.



Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента активации K от температуры отжига T в p-Cz-Si при имплантации: 1 — гольмия, 2 — гольмия и кислорода, 3 — диспрозия, 4 — диспрозия и кислорода.

изохронные отжиги не приводят к изменению распределения примеси гольмия. Отсутствие каких-либо изменений в SIMS-профилях ранее наблюдалось в кремнии, имплантированном эрбием и отожженном в этом же диапазоне температур, и объяснялось низкими значениями коэффициента диффузии РЗЭ [2–4].

Постимплантационный отжиг при исследованных температурах приводит к образованию донорных центров. При этом в *p*-Cz-Si наблюдается p-n-конверсия типа проводимости имплантированного слоя. Зависимость коэффициента активации от температуры изохронного отжига приведена на рис. 2 (кривые *1* и *2*). Максимальные значения коэффициента наблюдаются при 700°C и составляют 18% для Si: Но и 26% для Si: Но: О от полной дозы введенного гольмия. Концентрационные профили электронов в имплантированном слое n(x) имеют вид кривых с максимумом. Характер изменения распределения n(x) в зависимости от температуры отжига для образцов *p*-Cz-Si: Но и *p*-Cz-Si: Но: О показан на рис. 1 (кривые 2–7). Максимальная концентрация электронов наблюдалась после отжига при 700°С. Увеличение температуры отжига сопровождается уменьшением концентрации электронов в максимуме n_m и смещением положения максимума x_m в глубь образца. При этом в образце с дополнительно имплантированным кислородом значение n_m выше, а x_m находится ближе к поверхности, чем соответствующие значения в Si: Ho.

Аналогичное поведение n(x) в зависимости от температуры отжига наблюдалось в *p*-Fz-Si и *n*-Cz-Si, легированных гольмием. Зависимости n_m и x_m от температуры отжига для разных марок исследованного кремния приведены на рис. 3 и 4.



Рис. 3. Зависимости максимальной концентрации донорных центров n_m от температуры отжига T в *n*-Fz-Si:Ho (1), *p*-Cz-Si:Ho (2), *n*-Cz-Si:Ho (3), *n*-Fz-Si:Ho:O (4), *p*-Cz-Si:Ho:O (5), *n*-Cz-Si:Ho:O (6).



Рис. 4. Зависимости положения максимума концентрации донорных центров x_m от температуры отжига T в *n*-Fz-Si:Ho (1), *p*-Cz-Si:Ho (2), *n*-Cz-Si:Ho (3), *n*-Fz-Si:Ho:O (4), *p*-Cz-Si:Ho:O (5), *n*-Cz-Si:Ho:O (6).

Физика и техника полупроводников, 1998, том 32, № 9

Рассмотрим подробнее данные для *n*-Fz-Si: Ho. После отжигов при 700 и 800°С концентрация донорных центров не менее чем в 2 раза превышает концентрацию кислорода в исходном материале (рис. 3, кривая 1). Это позволяет считать, что доминирующие донорные центры не содержат атомы кислорода. С другой стороны, увеличение температуры отжига приводит не только к уменьшению концентрации донорных центров, но и к перемещению их максимумов в глубь образца (рис. 4, кривая 1). Поскольку диффузия атомов гольмия при этих температурах не наблюдается, разумно предположить, что в образовании донорных центров кроме неподвижных атомов РЗЭ участвуют более подвижные собственные точечные дефекты (вакансии или межузельные атомы кремния), возникающие во время отжига имплантационных дефектов. Поверхность образца выступает в качестве стока собственных дефектов. При увеличении температуры все большая часть собственных дефектов уходит к поверхности. В результате наблюдается уменьшение концентрации донорных центров и сдвиг максимума в глубину. Выше описанная качественная модель для Si: Er впервые была предложена в [4]. Позднее была развита и количественная модель, в которой предполагалось, что в образовании донорных центров участвуют атомы эрбия и собственные межузельные атомы [5].

Увеличение концентрации донорных центров в Cz-Si: Но по стравнению с Fz-Si: Но (рис. 3, кривые 1-3) связано с формированием новых донорных центров, содержащих атомы кислорода. Наши данные не позволяют ответить на вопрос — в Cz-Si: Но образуются два разных донорных центра с соизмеримыми концентрациями или доминирует один центр. Важно отметить, что после отжига при 700°C концентрация донорных центров выше в Cz-Si *n*-типа проводимости, чем в *p*-материале, хотя соотношение концентраций кислорода в исходных образцах обратное.

Дополнительная соимплантация кислорода также увеличивает концентрацию донорных центров. Наибольшая и практически одинаковая концентрация донорных центров достигается после отжига при 700°C во всех марках исследованного кремния (рис. 3, кривые 4-6). При этом положение максимумов также совпадает (рис. 4, кривые 4-6). Экспериментальные данные позволяют предположить, что происходит образование кислородсодержащих донорных центров. Скорость их введения при 700°C на несколько порядков превышает скорость для классических термодоноров, образующихся в кремнии, не содержащем РЗЭ [6]. При увеличении температуры отжига их концентрация уменьшается, как и в случае классических термодоноров.

После имплантации диспрозия и последующего отжига при 600 ÷ 900°С наблюдаются те же закономерности, что и в случае имплантации гольмия: распределение примеси гольмия не изменяется в процессе изохронных отжигов, максимальная концентрация электронов в имплантированном слое наблюдается после отжига при 700°С, повышение температуры отжига уменьшает концентрацию электронов, а дополнительная имплантация кислорода вызывает увеличение концентрации электронов. Зависимости коэффициента активации донорных центров, связанных с имплантацией диспрозия, от температуры отжига показаны на рис. 2 (кривые 3 и 4) и идентичны с соответствующими зависимостями для имплантации гольмия.

Сравнение полученных нами результатов для Si: Но и Si: Dy с имеющимися данными для Si: Er [4,7,8] практически не выявило особенностей, связанных с конкретным P3Э. Это, по-видимому, объясняется их атомным строением. Различие между элементами связано с изменением степени заполнения электронами внутренней 4f-оболочки. Внешняя электронная оболочка, определяющая их взаимодействие с другими атомами, одинаковая, вследствие чего P3Э близки по своим химическим свойствам.

Таким образом, изучено влияние температуры отжига и примеси кислорода на электрофизические свойства слоев кремния, имплантированных диспрозием и гольмием. Установлено, что введение РЗЭ сопровождается образованием донорных центров, концентрация которых увеличивается с ростом концентрации кислорода. В образовании донорных центров кроме атомов РЗЭ участвует кислород.

Авторы благодарны Ю.А. Кудрявцеву за измерение концентрационных профилей методом масс-спектроскопии вторичных ионов и Б.А. Андрееву за измерение концентрации кислорода.

Работа выполнена при частичной поддержке CRDF (грант 235), INTAS-РФФИ (грант 95-0531) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-02-17901).

Список литературы

- [1] Rare Earth Doped Semiconductors II. MRS Symp. Proc., 422 (1996).
- [2] D. Moutonnet, H.L. Haridon, P.N. Favennec, M. Salvi, M. Gauneau, F. Arnaud, D. Avitaya, J. Chroboczek. Mater. Sci. Eng. B, 4, 75 (1989).
- [3] F.Y.G. Ren, J. Michel, Q. Sun-Paduano, B. Zheng, H. Kitagawa, D.S. Jacobson, J.M. Poate, L.C. Kimerling. MRS Symp. Proc., 301, 87 (1993).
- [4] О.В. Александров, Н.А. Соболев, Е.И. Шек, А.В. Меркулов. ФТП, 30, 876 (1996).
- [5] N.A. Sobolev, O.V. Alexandrov, E.I. Shek. MRS Symp. Proc., 442, 237 (1997).
- [6] V.V. Emtsev, G.A. Oganesyan, K. Schmalz. Sol. St. Phenomena, 47–48, 259 (1996).
- [7] J.L. Benton, J. Michel, L.C. Kimerling, D.S. Jacobson, Y.-H. Xie, D.S. Eaglesham, E.A. Fizgerald, J.M. Poate. J. Appl. Phys., 70, 2667 (1991).
- [8] F. Priolo, S. Coffa, G. Franzo, C. Spinella, A. Carnera, V. Bellani. J. Appl. Phys., 74, 4936 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

Formation of donor centers after annealing of dysprosium and holmium implanted silicon

O.V. Alexandrov*, A.O. Zakhar'in*, N.A. Sobolev, E.I. Shek, M.I. Makovijchuk[#], E.O. Parshin[#]

A.F. loffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia *State Electrotechnical University, 197376 St. Petersburg, Russia [#]Institute of Microelectronics, 150007 Yaroslavl', Russia

Abstract The implantation of dysprosium and holmium ions with 1 MeV energy and 10^{13} cm⁻² dose and subsequent annealing at temperatures in the range from 600 to 900°C lead to the donor center formation. The donor center concentration increases with increase of oxygen concentration in starting materials as well as with additional oxygen implantation. The similar behaviour of the activation coefficient and the donor center concentration profiles vs annealing temperature and oxygen concentration have been observed in Si:Dy and Si:Ho. The results show that the formation of at least two types of donor centers containing rare earth element and/or oxygen atoms takes place.

Fax: (812) 2471017 (N.A. Sobolev) E-mail: nick@sobolev.ioffe.rssi.ru