

# ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

УДК 621.315.592:537.534.7

## ВЛИЯНИЕ ГЕРМАНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОГО В СТРУКТУРУ «ДИОКСИД КРЕМНИЯ НА КРЕМНИИ», НА ПРОЦЕССЫ НАКОПЛЕНИЯ ЗАРЯДА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СТАЦИОНАРНОГО ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2012 г. О. П. Гуськова, В. М. Воротынцев\*, Е. Л. Шоболов, Н. Д. Абросимова  
ФГУП «Федеральный научно-производственный центр Научно-исследовательский институт  
измерительных систем им. Ю. Е. Седакова»

\*Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева

Представлены результаты исследования влияния имплантации германия в пирогенный оксид на процессы накопления заряда при воздействии ионизирующего излучения. Проведен теоретический анализ процессов встраивания германия в систему «диоксид кремния на кремнии». Показано, что германию энергетически выгодно встраиваться в насыщенный кремнием нестехиометрический оксид (на границе «кремний — диоксид кремния») и формировать нанокластеры в объеме  $\text{SiO}_2$ .

**Ключевые слова:** радиационная стойкость, диэлектрические слои, имплантация примесных атомов.

### Введение

Важное значение в ряде практических применений имеет задача повышения стойкости интегральных схем (ИС) структуры «металл—оксид—полупроводник» (МОП) к эффектам, возникающим при воздействии ионизирующего излучения (ИИ).

В соответствии с современными представлениями [1], основные механизмы отказов МОП ИС при воздействии стационарного ИИ со средней и низкой мощностью дозы связаны с деградацией характеристик активных МОП-транзисторов (МОПТ) и паразитных структур из-за изменения параметров границы оксид—полупроводник и процессов, протекающих в слоях диоксида кремния.

Первичным процессом при взаимодействии налетающей частицы с веществом является генерация электронно-дырочных пар, происходящая в результате разрыва атомных связей. Далее часть электронно-дырочных пар реком-

бинирует. Нерекombинировавшие носители заряда движутся в объеме диоксида кремния под воздействием электрического поля. Электроны, обладающие на несколько порядков большей подвижностью по сравнению с дырками, покидают оксид за время  $\sim 10^{-12}$  с. Дырki под действием электрического поля переносятся через слой оксида за счет прыжкового механизма и с существенно большей вероятностью захватываются глубокими центрами. Таким образом, в объеме диэлектрика при облучении накапливается положительный заряд, что подтверждено экспериментально в работах [2, 3].

Из-за нарушения порядка в расположении атомов на границе «оксид—полупроводник» следует ожидать появления в запрещенной зоне дополнительных уровней-ловушек. Эти уровни называются поверхностными состояниями. Они связаны с оборванными связями или ненасыщенными валентностями поверхностных атомов. Количество оборванных связей существенно возрастает после облучения.

Относительно влияния этого вида дефектов на характеристики МОПТ важно отметить, что они могут пассивироваться водородом. Однако связь Si—H является относительно слабой, и захват носителей заряда на поверхностные состояния может приводить к нестабильности характеристик транзисторов.

Следовательно, процессы, протекающие в системе «кремний — диоксид кремния» при воздействии ионизирующего излучения и проявляющиеся в накоплении заряда в оксиде и увеличении плотности поверхностных состояний на границе раздела оксид—полупроводник, приводят к нестабильности и сбоям при работе транзисторных структур. Одним из способов уменьшения скорости накопления заряда в диэлектрике является ионная имплантация примесей, снижающих концентрацию дырочных ловушек или создающих компенсирующие электронные ловушки.

В работе [4] изложен способ повышения стойкости приборов на структурах «кремний—на—изоляторе» к низкоэнергетическому ионизирующему излучению путем имплантации захороненного оксида ионами из следующей группы элементов: Al, As, B, N, Ge. При этом отмечается, что наиболее важными параметрами для достижения повышенной стойкости приборов к воздействию ИИ являются доза и энергия имплантации примеси, внедряемой в диоксид кремния.

Ниже представлены результаты экспериментальных исследований влияния имплантации на процессы накопления заряда в структуре МОП с диэлектриком, аналогичным подзатворному, при воздействии низкоэнергетического стационарного рентгеновского излучения. С целью объяснения полученных данных проведено теоретическое исследование процессов встраивания германия в структуру переходного слоя  $Si_xO_y$ , характерного для систем «кремний — диоксид кремния», квантово-химическим методом.

### Образцы и методы исследования

Объектом экспериментального исследования являлись тестовые МОП-структуры с диэлектриком, модифицированным имплантацией ионов Ge. Имплантацию ионов в диэлектрические слои толщиной 30 нм проводили на ионно-лучевой установке ИЛУ-3 (сканирующий режим, энергия ионов — до 40 кэВ, ток ионов — до 0,5 мА). Были выбраны следующие параметры имплантации: энергия имплантируемых ионов 30 кэВ, доза имплантированных ионов  $5 \cdot 10^{13}$  и  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Постимплантационный отжиг проводили при температуре 850 °С в течение 40 мин в атмосфере азота. Воздействие стационарного рентгеновского излучения (РИ) осуществляли на имитаторе РИК0401 со средней эффективной энергией спектра 10 кэВ

до уровня  $(0,3—1) \times 6 \text{ Ус}$ . Чувствительность имплантированных слоев к ионизирующим воздействиям оценивали по высокочастотным вольт-фарадным характеристикам (**ВЧ ВФХ**), которые измеряли LCR-метром с помощью зондовой станции. Для измерений ВЧ ВФХ использовали малый переменный сигнал с периодом, существенно меньшим, чем время жизни неосновных носителей и время перезарядки поверхностных состояний ( $\omega^{-1} \ll \tau_n$ ) [5].

Анализ ВЧ ВФХ позволяет получить обширную информацию об основных параметрах структур «металл—диэлектрик—полупроводник» (**МДП**):

- типе проводимости полупроводниковой подложки;
- концентрации легирующей примеси в подложке и законе ее распределения в приповерхностной области полупроводника;
- величине и знаке встроенного в диэлектрик структуры МДП-заряда;
- толщине подзатворного оксида
- плотности поверхностных состояний на границе раздела полупроводник—диэлектрик.

Зависимости ВЧ ВФХ являются более стабильными и легко измеряемыми, чем низкочастотные или температурные, что в сочетании с широкой информативностью и обусловило выбор метода исследований. Приборная погрешность измерений не превышала  $\pm 0,05 \%$ .

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

В рамках работы были измерены ВЧ ВФХ тестовых структур МОП с неимплантированным и имплантированным ионами германия диэлектриком до и после воздействия ИИ. Для каждого вида структур проводили по 10 измерений. Полученные усредненные данные ВЧ ВФХ представлены на рис. 1—3.

Из рис. 1 следует, что имплантация диэлектрического слоя ионами германия с дозой  $1 \cdot 10^{16} \text{ ион/см}^2$  приводит к накоплению отрицательного заряда

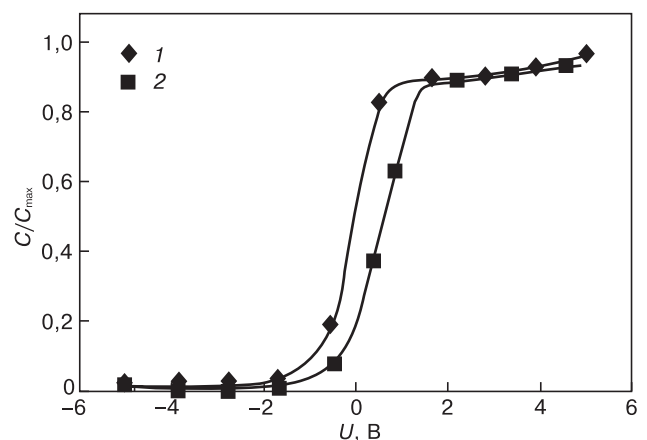


Рис. 1. ВЧ ВФХ тестовых структур до (1) и после (2) имплантации диэлектрика ионами германия с энергией 30 кэВ и дозой  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

вблизи границы «кремний—диоксид кремния» тестовой МОП-структуры, что проявляется в смещении напряжения плоских зон в сторону меньших значений. Было установлено (см. рис. 2 и 3), что для МОП-структур с имплантированными ионами германия диэлектриком наблюдается меньшая скорость накопления заряда по сравнению с исходными структурами. До уровня облучения  $0,5 \times 6 \text{Ус}$  напряжение плоских зон имплантированных структур не зависит от дозы облучения. При увеличении уровня облучения до  $1 \times 6 \text{Ус}$  изменение напряжения плоских зон не превышает 1,5 В, тогда как для неимплантированной структуры это значение составляет 5 В. Таким образом, можно говорить о существенном снижении скорости накопления заряда при воздействии низкоэнергетического стационарного рентгеновского излучения в имплантированном диэлектрике.

### Теория механизма встраивания германия в систему «кремний — диоксид кремния»

Для объяснения эффектов снижения чувствительности имплантированной германием структуры к воздействию стационарного ИИ было проведено теоретическое исследование процессов встраивания германия на границе «кремний — диоксид кремния».

В свободной от дефектов границе «кремний — диоксид кремния» с ориентацией [100] каждый атом кремния связан с двумя атомами кремния в приграничной области кремния и двумя атомами кислорода в приграничной области  $\text{SiO}_2$ .

Однако реальная граница раздела вследствие избытка или недостатка кислорода и наличия оборванных связей представляет собой нестехиометрический оксид  $\text{Si}_x\text{O}_y$ . Будем предполагать, что при постимплантационном отжиге германий будет встраиваться в нестехиометрический оксид так, чтобы энергия встраивания была минимальна.

Модели нестехиометрического оксида, отвечающие различным степеням окисления кремния, отличаются количеством связей Si—O в кремниевокислородном тетраэдре.

С учетом тетраэдрического строения кремниевокислородного каркаса в качестве модельного фрагмента использовали кластер, состоящий из 21 атома.

Расчеты были проведены для трех представительных кластеров, в которых варьировали степень окисления центрального атома кремния (от +1 до +3).

В предположении, что центральный атом кремния в кластере замещается атомом германия, были проведены вычисления разности энергий встраивания германия в нестехиометрический оксид в зависимости от степени окисления центрального атома

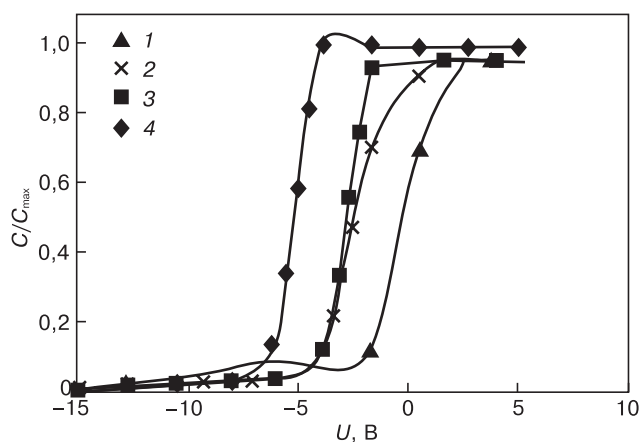


Рис. 2. ВФХ неимплантированных структур для различных доз РИ: 1 — до облучения; 2 — доза облучения  $0,3 \times 6 \text{Ус}$ ; 3 —  $0,5 \times 6 \text{Ус}$ ; 4 —  $1 \times 6 \text{Ус}$ . Кремний КЭФ 4,5, толщина диэлектрика 30 нм

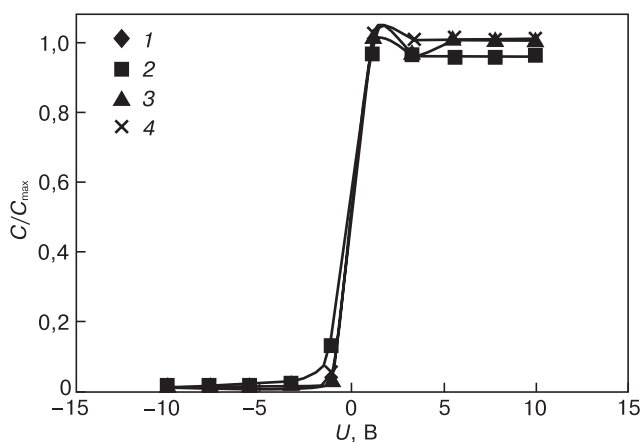


Рис. 3. ВФХ структур с имплантированными ионами германия диэлектриком для различных доз РИ: 1 — до облучения; 2 — доза облучения  $0,3 \times 6 \text{Ус}$ ; 3 —  $0,5 \times 6 \text{Ус}$ ; 4 —  $1 \times 6 \text{Ус}$ . Диэлектрик имплантирован ионами германия с энергией 30 кэВ и дозой  $1 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$

кремния. Обозначим через  $n$  степень окисления центрального атома кремния.

Тогда разность энергий при встраивании германия в структуры  $\text{Si}_x\text{O}_y$  с различным  $n$  определяется как

$$\Delta E_{n1,n2} = (E_{n1\text{деф}} - E_{n1}) - (E_{n2\text{деф}} - E_{n2}), \quad (1)$$

где  $E_{n1}$ ,  $E_{n2}$  — полные энергии исходных кремниевокислородных кластеров;  $E_{n1\text{деф}}$ ,  $E_{n2\text{деф}}$  — полные энергии кремниевокислородногерманиевых кластеров, отвечающих различному значению  $n$ .

Кремниевокислородногерманиевые кластеры получены из исходных заменой центрального атома кремния атомом германия.

Обозначим разность полных энергий кластеров, соответствующих кластеру, в котором центральный атом кремния замещен атомом германия, и бездефектному кремниевокислородному кластеру, через  $\Delta E_{n\text{деф}}$ .

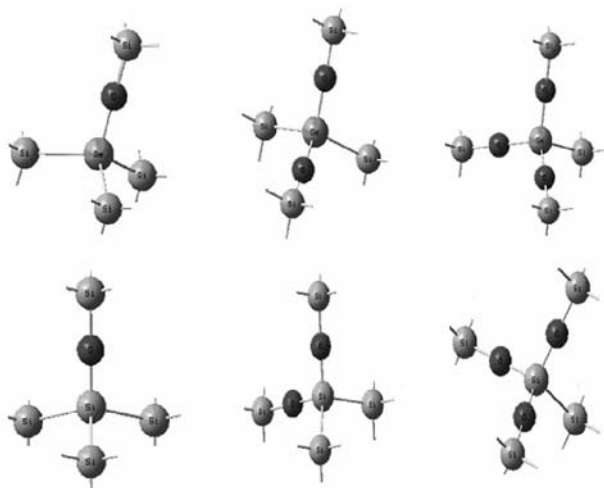


Рис. 4. Фрагменты конфигураций представительных кластеров, выбранных для расчета энергетического выигрыша при различных вариантах встраивания атомов германия при имплантации в диоксид кремния

**Значения полной энергии представительных кластеров**

Степень окисления центрального атома Si	Энергия кластера, а. е.	
	исходного	в котором центральный атом Si замещен атомом Ge
1	-4146,279	-5933,550
2	-3349,452	-5136,678
3	-2552,697	-4339,908

Тогда выражение (1) примет вид

$$\Delta E_{n1,n2} = \Delta E_{n1\text{деф}} - \Delta E_{n2\text{деф}} \quad (2)$$

Расчеты полной энергии кластеров выполняли с использованием программного комплекса Gaussian 03 [6]. Вычисления проводили методом функционала плотности (DFT). Различные методы DFT отличаются друг от друга только выбором формы записи обменно-корреляционной энергии  $E_{XC}(\rho)$ . В рамках данной работы использовали функционал B3LYP [7], а также базисный набор Попла 6-31G.

Необходимость выполнения расчетов с высокой точностью обусловлена тем, что ожидаемые значения разностей энергии встраивания представляют собой малые значения по сравнению с общей энергией кластера.

Исходные длины связей задавали в соответствии с экспериментальными значениями [8].

Для исследования процессов встраивания атомов германия в структуру  $Si_xO_y$  были выбраны 3 кластера, фрагменты конфигурации которых представлены на рис. 4. В качестве исходной структуры для построения кластера была использована структура  $\beta$ -квисталита. Оборванные связи насыщались атомами водорода. Для кремниево-кислородно-германиевых кластеров проводили релаксацию положений атомов вблизи встраиваемого атома герма-

ния. Результаты расчетов полных энергий кластеров представлены в таблице в атомных единицах энергии (1 а. е. = 27,2 эВ). Разность энергий встраивания атома германия в кластеры с различным значением  $n$  рассчитывали по формуле (2).

Расчеты показали, что наименьшее значение энергии встраивания имеет кластер, в котором степень окисления центрального атома кремния составляет +1, что соответствует  $n = 1$ .

Разность энергий встраивания по отношению к наиболее выгодной структуре для кластеров с  $n = 2$  и 3 составляет 1,2 и 1,6 эВ соответственно. Таким образом, можно заключить, что германию энергетически выгодно встраиваться в структуру нестехиометрического оксида, образуя при этом три связи с атомами кремния.

Для оценки прочности связи Si—O и Ge—O были проведены расчеты карты распределения электронной плотности в валентной зоне диоксида кремния, модифицированного имплантацией германия. Расчеты проводили с использованием программного пакета [9].

Результаты расчетов представлены на рис. 5. Как следует из рис. 5, кислород стягивает на себя электронную плотность так, что вблизи германия создается область, обедненная электронным зарядом. Напротив, электронный заряд, ответственный за образование связи между атомами кремния и кислорода, распределен во всем пространстве между атомами.

Это дает возможность предположить, что связь Ge—O является более слабой, чем связь Si—O. Следовательно, в случае тетраэдрической координации атома германия четырьмя атомами кислорода в объеме диоксида кремния создаются условия для разрыва одной из напряженных связей Ge—O с образованием нестехиометрического атома кислорода. Одно-

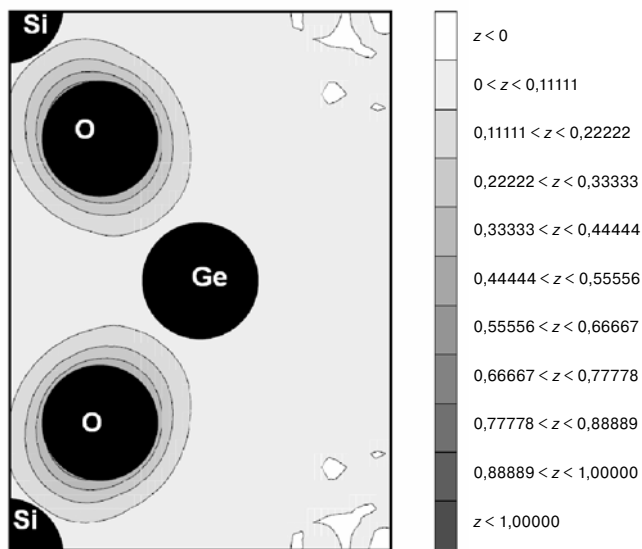


Рис. 5. Рассчитанное пространственное распределение зарядовой плотности в валентной зоне диоксида кремния, содержащего атомы Ge, в плоскости связи O—Ge—O

временно разрыв напряженной связи приводит к релаксации соседних напряженных связей.

На основании проделанных расчетов можно сделать вывод, что в нестехиометрическом оксиде германия выгоднее образовывать связи с атомами кремния, а в объеме диоксида кремния связи Ge—O являются непрочными.

При термическом отжиге установленные особенности встраивания германия в структуру диоксида кремния приводят к двум процессам. Первый процесс связан с диффузией атомов германия к границе оксид—кремний. Действительно, в предположении, что на границе оксид—кремний имеются кремниво—кислородные тетраэдры с избыточным содержанием кремния, приходим к выводу, что при термическом отжиге германий будет диффундировать к границе раздела оксид—кремний, что хорошо согласуется с данными работы [10].

Второй процесс обусловлен тем, что атом германия, встраиваясь в решетку диоксида кремния, вносит деформации растяжения, обусловленные его большими размерами по сравнению с атомом кремния, а также относительной слабостью связей Ge—O. Релаксация напряжений в этом случае может происходить либо через разрыв связей Ge—O, либо путем стока избыточных атомов германия в дефектную область, состоящую из подобных по размеру и свойствам атомов.

Действительно, по аналогии с выполненными расчетами встраивания германия в нестехиометрический оксид, можно предположить, что германию энергетически более выгодно образование связей с атомами кремния и германия по сравнению с атомами кислорода. В результате в объеме диоксида кремния при отжиге образуются нанокластеры германия, а также преципитаты  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ . Как экспериментально получено авторами работы [11], нанокластеры германия являются эффективными центрами захвата электронов. Следует отметить, что процесс формирования нанокластеров германия требует достаточно высоких температур отжига — 800—900 °С.

Таким образом, снижение величины эффективного положительного захваченного заряда, индуцированного при воздействии ИИ в модифицированных диэлектрических слоях, может быть объяснено наличием компенсирующих центров захвата электронов, образованных при термическом отжиге диоксида кремния, содержащего атомы германия.

## Заключение

Проведено экспериментальное изучение процессов накопления заряда в системе «оксид—кремний» при воздействии стационарных низкоэнергетических ионизирующих излучений. Показано, что имплантация оксида ионами Ge значительно снижает чувствительность МОП—структуры к воздействию излучения.

Для объяснения полученных результатов было проведено теоретическое моделирование встраивания германия в структуру нестехиометрического оксида. На основании проделанных расчетов сформулированы выводы о наиболее вероятных механизмах поведения германия в приграничной области оксид—кремний и в объеме диоксида кремния. Обнаруженные особенности поведения германия в диоксиде кремния дают качественное объяснение формированию нанокластеров германия, ответственных за удержание электронного заряда в диоксиде кремния при воздействии ИИ.

## Библиографический список

1. Никифоров, А. Ю. Радиационные эффекты в КМОП ИС / А. Ю. Никифоров, В. А. Телец, А. И. Чумаков — М. : Радио и связь, 1994. — 165 с.
2. Barnaby, H. J. Total-ionizing-dose effects in modern CMOS technologies / H. J. Barnaby // IEEE Transactions on Nuclear Sci. — 2006. — V. 53, N 6. — P. 3103—3121.
3. Николаев, Д. В. Накопление заряда в диэлектрике и состоянии на границах структур кремний—на—изоляторе при облучении электронами и гамма-квантами / Д. В. Николаев, И. В. Антонова, О. В. Наумова, В. П. Попов, С. А. Смагулова // Физика и техника полупроводников. — 2003. — Т. 37, вып. 4. — С. 443—449.
4. Пат. США 5.795.813.
5. Гуртов, В. А. Твердотельная электроника / В. А. Гуртов — Петрозаводск : Петр. ГУ, 2004. — 312 с.
6. Frisch M. J. Gaussian 03. Revision C.01 / Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. — Wallingford (CT) : Gaussian Inc., 2004.
7. Lee, C. Development of the Colle—Salvetti correlation—energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // Phys. Rev. B. — 1988. — V. 37, Iss. 2. — P. 785—789.
8. Benson, S. W. / S. W. Benson // J. Chem. Educ. — 1965. — V. 42. — P. 502.
9. Baroni, S. / S. Baroni, A. D. Corso, S. D. Gironcoli // Quantum ESPRESSO, ver. 4.0.4.
10. Markwitz, A. Homogeneously size distributed Ge nano-clusters embedded in  $\text{SiO}_2$  layers produced by ion beam synthesis / A. Markwitz, L. Rebohle, H. Hofmeister, W. Skorupa // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B. — 1999. — V. 147. — P. 361—366.
11. Nazarov, A. Trapping of negative and positive charges in  $\text{Ge}^+$  ion implanted silicon dioxide layers subjected to high-field electron injection / A. Nazarov, T. Gebel, L. Rebohle // J. Appl. Phys. — 2003. — V. 94. — P. 4440—4448.