

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ИОННО-ПУЧКОВОГО ОТЖИГА АМОРФИЗИРОВАННЫХ ИМПЛАНТАЦИЕЙ ПРИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ Si ПО СПЕКТРАМ КРС

Артамонов В. В., Валах М. Я., Нечипорук Б. Д.,
Романюк Б. Н., Стрельчук В. В.

Методом комбинационного рассеяния света обнаружен и исследован эффект ионно-пучкового отжига аморфизированных имплантацией слоев Si в процессе повторного облучения ионами H^+ и He^+ . Проанализированы особенности спектров аморфной фазы. Показано, что наблюдаемый эффект носит радиационно-стимулированный характер и обусловлен процессами рекристаллизации на границах раздела аморфной и кристаллической фаз Si, причем ее эффективность существенно зависит от размеров микрокристаллитов.

Введение. В последние годы в технологии производства полупроводниковых приборов широкое распространение получил метод легирования с помощью ионной имплантации. Важной при этом является проблема постимплантационного отжига возникающих дефектов структуры и активации примеси. Значительное внимание уделяется возможностям низкотемпературных отжигов. Одним из таких процессов является низкотемпературный отжиг аморфизированных имплантацией слоев ускоренными пучками заряженных частиц. Впервые возможность отжига аморфных слоев Si и GaAs под действием высокоэнергетических пучков протонов при температуре мишени 200—400 °C зарегистрирована методом ЭПР. Предполагалось, что этот эффект связан с развалом разупорядоченных областей в аморфизированном слое и их перестройкой при взаимодействии облучающего пучка с точечными дефектами. В дальнейшем была показана возможность отжига аморфизированных имплантацией поверхностных слоев Si при повторном облучении их пучками высокоэнергетических тяжелых ионов Ar^+ , Kr^+ , Xe^+ , Ne^+ , Si^+ [1]. В этом случае использовался подогрев мишени до температур 200—400 °C.

Предложенные феноменологические модели наблюдаемого явления основываются, как правило, на генерации и миграции вакансий и междоузельных атомов, участвующих в процессе рекристаллизации, к границе раздела кристаллическая—аморфная структуры. Каким образом будет влиять на имплантированные слои облучение легкими ионами H^+ при комнатной температуре, априори не ясно. Действительно, и в случае облучения легкими ионами генерируются вакансии и междоузлия, способные привести к упорядочению структуры. Однако в данном случае картина может быть более сложной из-за дополнительного процесса упорядочения, связанного с эффектом химизма при облучении ионами водорода. Экспериментальные данные исследований такого рода в настоящее время отсутствуют. Это обусловило цель настоящей работы. В качестве метода исследования применялось комбинационное рассеяние света (КРС).

Как было показано ранее, КРС весьма чувствительно к процессам структурного разупорядочения при ионной имплантации [2]. При использовании для возбуждения лазерного излучения с энергией кванта, превышающей ширину запрещенной зоны исследуемого полупроводника, получаемые спектры характеризуют поверхностный слой образца. Существенно, что КРС не только дает

качественную информацию о физических процессах, происходящих при имплантации, но в ряде случаев позволяет количественно характеризовать наблюдаемые эффекты [3].

Методика эксперимента

Исследовались пластины монокристаллического Si *n*-типа ($\rho=0.01$ Ом·см) ориентации (111), легированные Sb и прошедшие стандартную химико-механическую обработку. Первоначально образцы имплантировались ионами Ag⁺ с энергией 75 кэВ дозами $9.3 \cdot 10^{13}$ и $1.86 \cdot 10^{14}$ см⁻² ($j=0.1$ мкА/см²). Повторная имплантация этих же образцов осуществлялась ионами H⁺ с энергией 50 кэВ ($j=0.01$ мкА/см²) в диапазоне доз $\Phi=4.65 \cdot 10^{14}$ — $1.24 \cdot 10^{15}$ см⁻² и ионами He⁺. Имплантация проводилась при комнатной температуре. Разворотом пластин на 7° исключался эффект каналирования. Температура образцов в процессе имплантации не превышала 30—40 °С.

Спектры КРС измерялись на установке, собранной на базе спектрометра ДФС-24. Регистрация осуществлялась охлаждаемым ФЭУ-136 в режиме счета фотонов. Для возбуждения спектров использовалось излучение Ar⁺-лазера с длиной волны $\lambda=514.5$ нм, поляризованное в плоскости падения. Анализатор в рассеянном пучке не использовался. Во избежание нагрева образца мощность излучения во всех случаях не превышала 100 мВт, а фокусировка осуществлялась цилиндрической линзой. Геометрия эксперимента — «на отражение».

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры КРС исходного образца Si (кривая 1), имплантированного ионами Ag⁺ дозой $9.3 \cdot 10^{13}$ см⁻² (кривая 2), и трех образцов, повторно имплантированных разными дозами H⁺ (кривые 3—5). В спектре исходного образца регистрируется интенсивная полоса рассеяния на длинноволновых оптических фононах центра зоны Бриллюэна с $\nu=(520 \pm 0.5)$ см⁻¹ и полушириной $\Gamma=4.0$ см⁻¹. Последняя несколько превышает значение, характерное для высокоомного материала, что обусловлено значительным уровнем легирования исходных монокристаллов. Кроме того, в спектре наблюдается полоса $\nu \approx 300$ см⁻¹, обусловленная процессами рассеяния второго порядка на акустических колебаниях решетки. Природа каждого из наблюдаемых максимумов КРС для *c*-Si хорошо известна и неоднократно обсуждалась в литературе [4].

После имплантации ионов Ag⁺ (кривая 2) наблюдаются уменьшение интенсивности полосы длинноволновых оптических фононов более чем в 25 раз, сдвиг ее максимума в низкочастотную сторону и увеличение полуширины Γ с отечением низкочастотного крыла. Такие изменения спектра КРС являются характерным проявлением эффекта структурного разупорядочения кристаллической структуры *c*-Si и обусловлены размерным эффектом неповрежденных кристаллических областей в имплантированном слое. Одновременно в спектре КРС первого порядка наблюдаются две широкие полосы с максимумами при $\nu \approx 480$ и $\nu \approx 130$ см⁻¹. Они обусловлены процессами рассеяния на фононах с произвольным волновым вектором зоны Бриллюэна и реализуются вследствие нарушений правил отбора. Первая из указанных полос обусловлена рассеянием на фононах поперечной оптической (TO) ветви, а вторая — на акустической (TA). В конечном итоге спектр КРС определяется плотностью фононных состояний [5].

Кривая 3 на рис. 1 соответствует образцу, повторно имплантированному ионами H⁺ дозой $4.65 \cdot 10^{14}$ см⁻². Видно, что при этом наблюдаются некоторое уменьшение интенсивности TO-полосы *a*-Si ($\nu=480$ см⁻¹) и увеличение сигнала от кристаллической фазы. При росте дозы имплантации H⁺ до $\Phi=1.24 \cdot 10^{15}$ см⁻² (кривая 5) эти изменения проявляются в большей мере.

Таким образом, при повторном облучении ионами H⁺ предварительно имплантированных слоев Si проявляется эффект восстановления кристаллической структуры и уменьшения содержания аморфных областей в этих слоях. Эффект не обусловлен термическим отжигом, поскольку для используемых плотностей ионного тока ($j=0.1$ мкА/см²) теоретические оценки и экспериментальное из-

мерение температуры показали, что соответствующее значение практически не превышает 300 К. Можно было бы предположить ответственным за упорядочение образование связей Si—H. Действительно, несмотря на то что энергия ионов водорода выбиралась такой, что их проекционный пробег в α -Si ($R_p=506$ нм [6]) был значительно больше соответствующего значения для ионов Ag^+ при $E=75$ кэВ ($R_p=52$ нм [6]), вследствие значительного коэффициента диффузии атомов водорода в Si некоторая их часть могла поступать в предварительно разупорядоченный слой и способствовать его восстановлению. Для того чтобы выяснить вклад последнего механизма в наблюдаемый эффект, параллельно было проведено облучение тех же образцов ионами He^+ . На рис. 2 представлены спектры КРС исходного образца Si (кривая 1), имплантированного ионами Ag^+ дозой $9.3 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$ (кривая 2), и образца, повторно имплантированного ионами He^+ дозой $9.3 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$ (кривая 3). Видно, что и в этом случае наблюдаемое восстановление кристаллической структуры разупорядоченного имплантацией слоя Si не только качественно, но и количественно подобно случаю повторного облучения ионами водорода. Эти результаты свидетельствуют о том, что обсуждаемый эффект не обусловлен химической активностью повторно имплантируемой примеси, а носит радиационно-стимулированный характер.

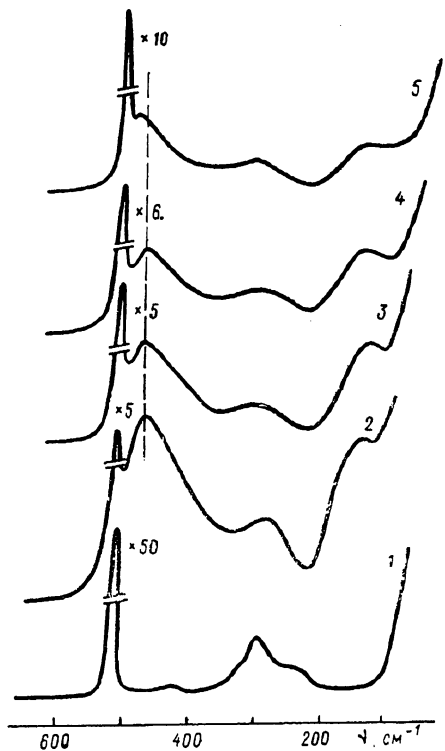


Рис. 1. Спектры КР Si исходного образца (1), имплантированного ионами Ag^+ (2) и подвергнутого повторному облучению ионами H^+ (3—5).

Φ , см $^{-2}$: 2 — $9.3 \cdot 10^{13}$, 3 — $4.85 \cdot 10^{14}$, 4 — $9.3 \cdot 10^{14}$, 5 — $12.4 \cdot 10^{14}$.

Известно, что каждый ион, падающий на мишень, образует цилиндрическую область разупорядочения, радиус которой определяется главным образом его массой. При имплантации тяжелыми ионами ядро этой области становится аморфным, что и проявляется в спектрах КРС. Увеличение дозы имплантации приводит к увеличению относительного объема этих аморфизированных областей. Как следствие, относительный объем кристаллических областей уменьшается. Процесс рекристаллизации при имплантации ионов H^+ или He^+ может происходить либо на границе раздела α -Si и c -Si, либо за счет образования новых центров кристаллической фазы внутри аморфной области. В имеющейся литературе чаще отдается предпочтение первой возможности [7]. Для анализа этого вопроса мы провели аналогичные измерения спектров КРС для образцов, имплантированных предварительно большей дозой ионов Ag^+ ($\Phi=1.86 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$).

На рис. 3 приведено изменение интенсивности полосы рассеяния c -Si ($\nu \approx 520$ см $^{-1}$) от дозы облучения ионами H^+ для образцов Si, имплантированных Ag^+ дозами $9.3 \cdot 10^{13}$ (кривая 1) и $1.86 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$ (кривая 3). Видно, что обсуждаемый эффект упорядочения проявляется в обоих случаях при дозах, больших $7.5 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$. Однако эффективность процесса выше у образца, предварительно имплантированного меньшей дозой ионов Ag^+ и соответственно характеризующегося большими размерами микрокристаллических областей. Последнее дает возможность предположить, что именно большие размеры микрокристаллических областей способствуют значительному увеличению эффективности процесса рекристаллизации и, следовательно, наблюдаемый эффект, вероятнее

всего, имеет место на границе раздела аморфной и кристаллической фаз. Нами также были проанализированы особенности спектров аморфной фазы.

В ряде теоретических работ, где обсуждались модели аморфного кремния, было показано, что не существует непрерывного топологического перехода от кристаллической структуры Si к аморфной [8]. Для *a*-Si устойчивыми являются структуры, для которых среднее отклонение углов связей $\Delta\theta$ от идеальной тетраэдрической координации монокристалла превышает 6.6° [8]. Структуры с промежуточными значениями $0 < \Delta\theta < 6.6^\circ$ не реализуются, так что переход аморфного состояния в кристаллическое, и наоборот, носит скачкообразный характер. При этом изменение $\Gamma_{ам}$ непосредственно коррелирует с $\Delta\theta$ и связь между ними выражается соотношением [9]

$$\Gamma_{ам}^2 = \Gamma_0^2 + \Gamma_\theta^2 = (32)^2 + (6.74\Delta\theta)^2,$$

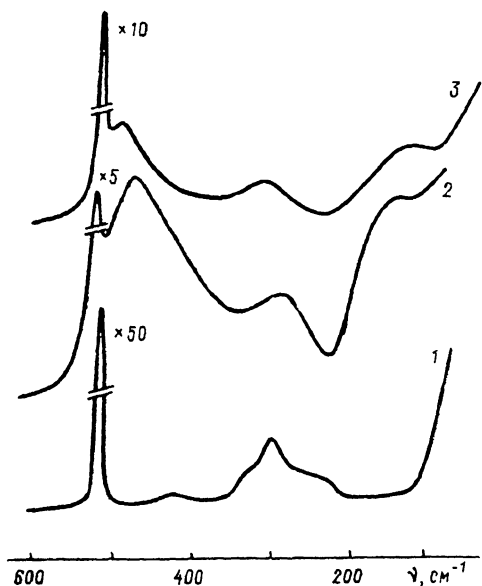


Рис. 2. Спектры КР Si исходного образца (1), имплантированного ионами Ag^+ (2) и подвергнутого повторному облучению ионами He^+ (3).

$\Phi, \text{см}^{-2}$: 2 — $9.3 \cdot 10^{13}$, 3 — $9.3 \cdot 10^{14}$.

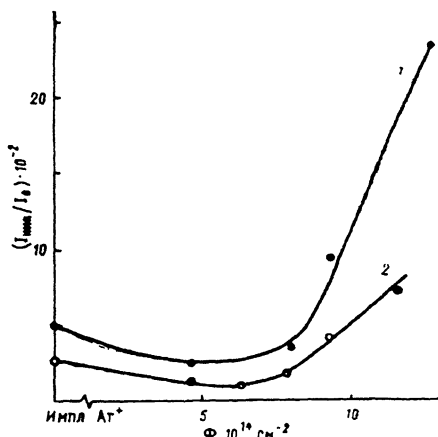


Рис. 3. Зависимость интенсивности сигнала КР кристаллических областей Si от дозы повторного облучения ионами H^+ образца, имплантированного ионами Ag^+ .

$\Phi, \text{см}^{-2}$: 1 — $9.3 \cdot 10^{13}$, 2 — $1.86 \cdot 10^{14}$.

где $\Gamma_{ам}$, Γ_0 , Γ_θ берутся в см^{-1} , а величина $\Delta\theta$ — в градусах. Γ_0 характеризует полуширину соответствующего максимума в распределении плотности фоновых состояний *c*-Si.¹

Проведенный нами анализ экспериментальных результатов с использованием данного соотношения показал, что при повторном облучении ионами H^+ образцов, имплантированных ионами Ag^+ дозой $\Phi = 9.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, значения $\Gamma_{ам}$ и $\Delta\theta$ практически не изменяются ($\Delta\theta \approx 8^\circ$). Иная ситуация имеет место для большей дозы Ag^+ ($\Phi = 1.86 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$). Во-первых, в этом случае больше начальное значение $\Delta\theta \approx 9.5^\circ$. Во-вторых, увеличение дозы ионов водорода первоначально приводит к возрастанию значения $\Delta\theta$ до 11° , и только при $\Phi > 7.5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ оно резко уменьшается, достигая значения 7.5° .

На рис. 4 показан характер изменений частоты полосы $\nu_{ам}$. Они обусловлены вкладом двух факторов — структурного искажения и изменения силовых постоянных [10]. Последнее подтверждено исследованиями пленок *a*-Si, получаемых различными способами осаждения. Поскольку для дозы ионов Ag^+ $\Phi = 9.3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ $\Delta\theta$ практически не изменяется с ростом дозы ионов H^+ , для этого образца определяющим фактором в изменении $\nu_{ам}$ является, по-видимому, напряжение. Последнее можно оценить, используя соотношение [10]

$$\Delta\nu_{T0}/\Delta\sigma = (-2.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{Н}.$$

¹ В работе [8] используется соотношение $\Gamma = 15 + 6\Delta\theta$, которое приводит к очень близким значениям $\Delta\theta$.

Соответствующие значения указаны на рис. 4. Видно, что для этого образца максимальное значение сжимающего напряжения достигает величины порядка $6 \cdot 10^9$ Н/м².

Для образца, предварительно имплантированного большей дозой Ag^+ , анализ σ по данным рис. 4, строго говоря, корректен только в том интервале доз H^+ , где изменения $\Delta\theta$ слабы ($\Phi < 7.5 \cdot 10^{14}$ см⁻²). Поскольку в этом слу-

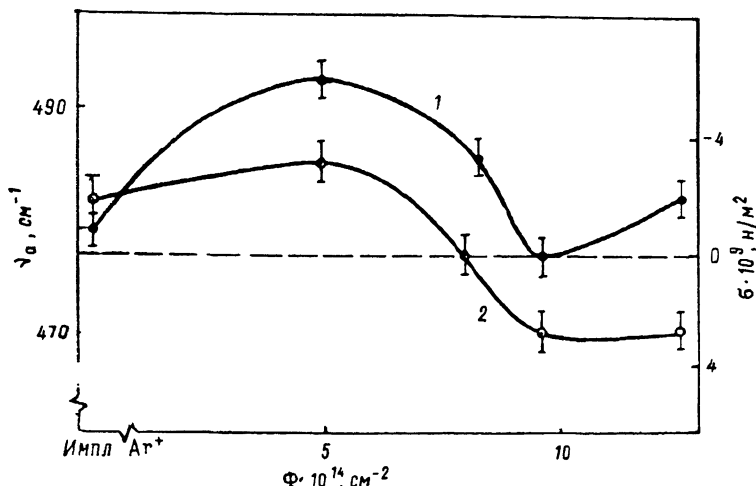


Рис. 4. Зависимость частоты TO -полосы α -Si и напряжения от дозы повторного облучения ионами H^+ в аморфизированных ионами Ag^+ областях Si.

$\Phi, \text{см}^{-2}$: 1 — $9.3 \cdot 10^{13}$, 2 — $1.86 \cdot 10^{14}$.

чае размеры аморфных областей больше, не удивляют и более низкие (по сравнению с кривой 1) сжимающие напряжения.

Таким образом, впервые методом КРС обнаружен эффект рекристаллизации разупорядоченных имплантацией ионов Ag^+ приповерхностных областей Si под действием облучения ионами H^+ и He^+ при комнатной температуре. Предположительно этот процесс происходит на границах раздела аморфной и кристаллической фаз.

Список литературы

- [1] Holmen G., Linnros J., Svensson B. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 45. N 10. P. 1116—1118.
- [2] Balkanski M. // J. Raman Spect. 1981. V. 10. P. 240—245.
- [3] Richter H., Wang Z. P., Ley L. // Sol. St. Commun. 1981. V. 39. N 5. P. 625—629.
- [4] Temple P. A., Hathaway C. E. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. N 8. P. 3685—3697.
- [5] Smith J. E., Brodsky M. H., Growder B. L., Nathan M. J. // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 26. N 11. P. 642—646.
- [6] Буренков А. Ф., Комаров Ф. Ф., Кумахов М. А., Темкин М. М. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей. Минск, 1980. 352 с.
- [7] Linnros J., Svensson B., Holmen G. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 7. P. 3629—3638.
- [8] Beeman D., Tsu R., Thorpe M. F. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 2. P. 874—878.
- [9] Tsu R., Hernandez J. G., Pollak T. H. // J. Non-Cryst. Sol. 1984. V. 66. P. 109—114.
- [10] Hishikawa Y. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. N 8. P. 3150—3155.

Институт полупроводников АН УССР
Киев

Получена 20.12.1989
Принята к печати 19.06.1990