

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ КРЕМНИЯ ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ Ag^+

Артамонов В. В., Валах М. Я., Лисица М. П., Литовченко В. Г.,
Романюк Б. Н., Рудской И. В., Стрельчук В. В.

Обнаружен и исследован «эффект больших доз» при имплантации ионов Ag^+ в монокристаллический кремний. С использованием метода комбинационного рассеяния света показано, что стандартный процесс структурного разупорядочения с ростом дозы имплантации сменяется обратным эффектом восстановления структурного совершенства, сопровождающегося ростом растягивающего напряжения в приповерхностной области кристалла. Обнаружена зависимость эффекта от электронной системы исследуемого образца.

Введение. Метод ионной имплантации полупроводниковых материалов и структур является технологической основой современной микроэлектроники. Однако и по сей день понимание физических процессов, происходящих в кристалле при имплантации, контроль структурных и электрических характеристик получаемых слоев продолжают оставаться актуальной задачей. Наибольшее распространение в этом направлении получили измерения обратного резерфордовского рассеяния, активационный анализ, возбуждение характеристического рентгеновского излучения, химическое травление $p-n$ -переходов, Эффект Холла, емкостные измерения.

Несмотря на информативность оптических методов контроля имплантированных слоев, значительный прогресс в их использовании достигнут только в последние годы. Связан он с применением люминесценции, эллипсометрии и комбинационного рассеяния света (КРС). Последнее используется преимущественно для контроля создаваемого имплантацией разупорядочения кристаллической структуры и ее восстановления при последующем термическом или лазерном отжиге, влияния имплантации на напряжения в полупроводниковых структурах. [1]. Существенно, что КРС не только дает качественную информацию, но в ряде случаев позволяет количественно характеризовать исследуемые эффекты.

Подвлекющее число работ по КРС кремния посвящено исследованию процессов разупорядочения и последующего восстановления его структуры при имплантации ионами V^+ , P^+ , As^+ в связи с созданием электрически активных центров. В последние годы для имплантации кремния активно используются ионы инертных газов, особенно Ag^+ , с целью создания разупорядоченных областей, выступающих в качестве эффективного геттера собственных дефектов и загрязняющих примесей [2]. Применительно к таким системам метод КРС практически не использовался, поэтому представляло интерес установить его эффективность, что и составило цель настоящей работы. Основное внимание предполагалось уделить «эффекту больших доз». Он состоит в том, что для некоторых материалов и имплантируемых ионов стандартный процесс структурного разупорядочения с ростом дозы имплантации сменяется обратным процессом восстановления кристаллической структуры. В частности, он зафиксирован методом ЭПР при имплантации в кремний ионов P^+ и V^+ с $E=40$ кэВ в диапазоне доз $10^{16}-10^{17}$ см $^{-2}$ [3]. При имплантации ионов Ag^+ эффект не обнаружен, хотя впоследствии он был отмечен при исследовании скорости

анодного окисления материала *n*-типа, имплантированного низкоэнергетическими ($E=1$ кэВ) ионами Ag^+ с дозами $\Phi=10^{15}\div 10^{19}$ см $^{-2}$ [4]. Возможная интерпретация эффекта обсуждалась в работе [5].

Методика эксперимента. Исследовались пластины монокристаллического Si *n*-типа ($\rho=4.5$ Ом·см) с ориентацией [100], прошедшие стандартную химико-механическую обработку. Образцы облучались при комнатной температуре ионами Ag^+ с энергией $E=150$ кэВ, дозами $\Phi=6\cdot 10^{13}\div 4\cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ при плотности тока $j=5$ мкА/см 2 . Разворотом пластин на 7° исключался эффект каналирования. Температура образца в процессе имплантации контролировалась термопарой с его тыльной стороны. Ее значение во всех случаях не превышало $120^\circ C$.

Спектры КРС измерялись на установке со спектрометром ДФС-24. Для регистрации использовался охлаждаемый ФЭУ-136 в режиме счета фотонов. Источниками возбуждения служили линии излучения Ag^+ - и Kr^+ -лазеров с длинами волн $\lambda=476.5, 488.0, 514.5$ и 647.1 нм. Во избежание нагрева образца мощность излучения во всех случаях не превышала 100 мВт, а фокусировка осуществлялась цилиндрической линзой. Регистрация рассеянного света проводилась в геометрии «на отражение» при угле падения, близком к Брюстеровскому.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 приведены спектры КРС исходного монокристалла Si и трех образцов, имплантированных различными дозами. В спектре первого (кривая 1), кроме рассеяния на длинноволновом оптическом фоне центра зоны Бриллюэна, которому отвечает интенсивная симметричная линия $\nu=521.5\pm 0.5$ см $^{-1}$ с полушириной $\Gamma_0=4.0$ см $^{-1}$, проявилась более слабая структура при $\nu\approx 300$ и ≈ 1000 см $^{-1}$, обусловленная процессами рассеяния второго порядка на акустических и оптических колебаниях. Природа каждого из наблюдаемых двухфононных максимумов для кристаллического кремния неоднократно обсуждалась в литературе и хорошо известна.

В недавнем сообщении [6] о результатах исследований КРС Si, имплантированного ионами B^+ и P^+ , впервые было акцентировано внимание на высокой чувствительности двухфононного рассеяния к разупорядочению кристаллической структуры, вызываемому имплантацией. Резкое уменьшение интенсивности двухфононных полос уже при малых дозах облучения проявилось и в нашем случае (кривая 2). Тем не менее для количественной характеристики эффектов разупорядочения в настоящее время обычно используется анализ фононного спектра КРС первого порядка.

В нашем случае с ростом дозы имплантации ионов Ag^+ до $\Phi\approx 3.0\cdot 10^{14}$ см $^{-2}$ наблюдались уменьшение интенсивности рассеяния на длинноволновом оптическом фоне более чем на порядок, сдвиг ($\Delta\nu$) максимума соответствующей полосы в спектре в низкочастотную сторону и асимметричное увеличение ее полуширины Γ с отщеплением низкочастотного крыла. Такие изменения спектра КРС являются характерным проявлением разупорядочения кристаллической структуры. Приведенная на рис. 1 кривая 2 отвечает образцу, полученному дозой $\Phi=2.48\cdot 10^{14}$ см $^{-2}$, при которой отмеченные изменения Γ и $\Delta\nu$ были практически максимальными. Одновременно в спектре КРС первого порядка возникают и усиливаются по интенсивности с ростом дозы две широкие полосы в областях $\nu\approx 130$ и ≈ 470 см $^{-1}$. Они вызваны эффектом индуцированного разупорядочения и обусловлены фононами с произвольным квазиимпульсом из области указанных выше частот колебаний решетки кремния. Спектральная зависимость данного типа рассеяния отражает распределение плотности фононных состояний, и в предельном случае аморфного Si ею определяется вид спектра КРС.

Описанное изменение спектра при $\Phi < 3\cdot 10^{14}$ см $^{-2}$ является типичным результатом имплантации. Оно наблюдалось ранее и для других типов ионов. Однако при дальнейшем увеличении дозы имплантируемых ионов Ag^+ нами были обнаружены аномальные изменения спектров. Как видно из кривых 3, 4 (рис. 1), рост дозы приводит к обратному характеру изменения спектров. В результате при $\Phi=2.17\cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ (кривая 4) не только исчезает спектр аморфной фазы, практически восстанавливается полуширина полосы длинноволнового оптического фонона, но и столь же уверенно регистрируется двухфононный спектр КРС, как в исходном кристалле до имплантации. Таким образом, при

имплантации ионов Ag^+ однозначно проявился выше «эффект больших доз». Существенно, что зафиксирован нами он был только на материале n -типа. Предпринятые измерения на кристаллах p -типа, легированных B^+ , не обнаружили восстановления кристаллической структуры по крайней мере в той же области исследованных доз внедренных ионов Ag^+ . Связь «эффекта больших доз» с типом и концентрацией свободных носителей заряда (а возможно, и типом исходной легирующей примеси) является, на наш взгляд, принципиальным вопросом, требующим специального исследования.

Поскольку в процессе имплантации распределение внедренных ионов определяется практически двумя параметрами — средним значением длины проекционного пробега R_p и его среднеквадратичным отклонением ΔR_p , то важна информация о пространственном распределении разупорядочения структуры. Она может быть получена из спектров КРС при варьировании длины волны

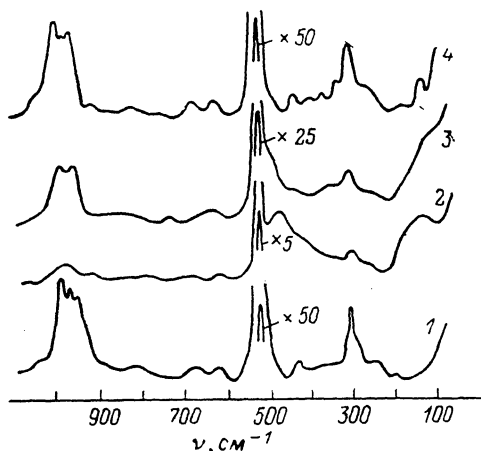


Рис. 1. Спектры КРС исходного кристалла Si (1) и образцов, имплантированных ионами Ag^+ .

Доза имплантации $\Phi \cdot 10^{-14}$, cm^{-2} : 2 — 2.48, 3 — 7.7, 4 — 21.7.

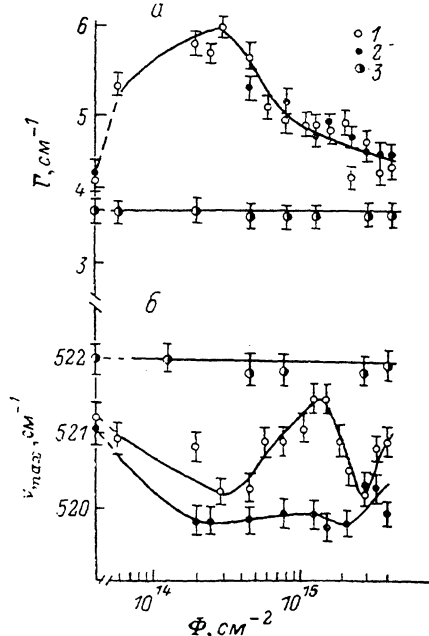


Рис. 2. Зависимость полуширины Γ (а) и частоты фонового пика ν_{max} (б) в спектре КР от дозы облучения.

Длина волны возбуждающего излучения, нм: 1 — 514.5, 2 — 476.5, 3 — 647.1.

возбуждающего излучения. За счет разного значения коэффициента поглощения α при этом реализуются различные глубины d возбуждения. Для монокристаллического кремния изменение длины волны возбуждения λ от 476.5 до 647.1 нм соответствует изменению глубины зондируемого методом КРС приповерхностного слоя от $d_1^{KP} \approx 1/2 \alpha_1 = 210.8$ нм до $d_2^{KP} \approx 1/2 \alpha_2 = 1000$ нм. При аморфизации Si коэффициент поглощения на указанных длинах волн существенно возрастает и соответствующие глубины составляют $d_1^{AM} \approx 14.8$ и $d_2^{AM} \approx 70$ нм [7]. Эти значения должны сопоставляться с R_p и ΔR_p , которые в случае имплантации ионами Ag^+ при $E=150$ кэВ составляют $R_p \approx 155$ нм и $\Delta R_p \approx 55$ нм [8]. Сложность вопроса состоит в том, что приведенные значения отвечают предельным случаям идеального монокристаллического и однородно аморфизированного кремния. Реально же анализируемая система неоднородна и в первом приближении обычно рассматривается как трехслойная. Первая область, примыкающая к поверхности, имеет толщину порядка $(R_p - \Delta R_p)$ и характеризуется коэффициентом поглощения, близким к α^{KP} ; второй области (с линейным размером $\approx 2\Delta R_p$) отвечает коэффициент поглощения, значение которого промежуточное между α^{KP} и α^{AM} и зависящее от дозы; ненарушенная третья область имеет поглощение, характеризующееся коэффициентом α^{KP} . Такой подход был использован при анализе спектров КРС для различных λ .

Результаты его суммированы на рис. 2. Видно, что при $\lambda=647.1$ нм уширение линии в спектре КРС практически отсутствует. Это указывает на то, что

в этом случае при всех исследованных дозах имплантации относительный вклад аморфной фазы в результирующий спектр пренебрежимо мал из-за малого поглощения возбуждающего излучения в разупорядоченной области и проникновения его в ненарушенную область кристаллической подложки, сечение рассеяния в которой существенно выше. Этим же объясняется и неизменность частотного положения максимума фононной полосы при $\lambda = 647.1$ нм (рис. 2, б).

Существенно более информативными оказались спектры КРС при $\lambda = 514.5$ и 476.5 нм. На рис. 2, а видно отмеченное выше немонотонное изменение Γ с ростом дозы имплантации. Обусловливающее его разупорядочение сопровождается изменением положения фононного пика, который должен смещаться в низкочастотную область с ростом разупорядочения [1]. Таким образом, зависимости Γ (Φ) и ν_{\max} (Φ) должны коррелировать. Как видно из рис. 2, а, б, для $\lambda = 514.5$ нм такая корреляция имеет место до значений $\Phi \approx 1.5 \cdot 10^{15}$ см⁻². Если исходить из этого, то ход кривых 1 на рис. 2, а, б в указанном интервале доз мог бы быть непротиворечиво объяснен только на основе представлений о связанном с имплантацией разупорядочении, которое возрастает до $\Phi \approx 3 \times 10^{14}$ см⁻², а затем уменьшается. Однако при $\Phi > 1.5 \cdot 10^{15}$ см⁻² (рис. 2, б, кривая 1) корреляция отсутствует, указывая на то, что одного учета разупорядочения недостаточно. Оставаясь достаточно узкой, соответствующая полоса с ростом дозы начинает заметно смещаться в низкочастотную сторону. Этот факт можно связать с влиянием в зондируемой области образца ($d \approx 1/2a$) нарастающего растягивающего напряжения. Возможность его возникновения при имплантации неоднократно обсуждалась в литературе.

Сложность вопроса состоит в том, что в исследуемом случае напряжение существенно неоднородно по глубине приповерхностной области. Об этом свидетельствует различие хода кривых 2 и 3 на рис. 2, б при $\Phi > 3 \cdot 10^{14}$ см⁻². В то время как изменения Γ для $\lambda = 514.5$ и 476.5 нм (рис. 2, а) полностью коррелируют, частота фононного максимума для $\lambda = 476.5$ нм не обнаруживает ожидаемого увеличения, оставаясь практически неизменной вплоть до $\Phi \approx 2 \times 10^{15}$ см⁻². Это указывает на то, что в рассматриваемом интервале доз растягивающие напряжения нарастают, в первую очередь, в области кристалла, прилегающей к поверхности, которая преимущественно и определяет сигнал КР при более коротковолновом возбуждении. В дальнейшем напряжения становятся актуальными и в более глубоком слое, зондируемом $\lambda = 514.5$ нм.

Применительно к имплантации инертными газами этот вывод коррелирует с обсуждавшейся ранее возможностью образования газовых пузырей, имеющих тенденцию диффундировать к поверхности вплоть до выхода из кристалла [3]. Рост объема пузырей с дозой имплантации и их преимущественная локализация в тонком приповерхностном слое могут быть основной причиной обнаруженных появления и роста растягивающего напряжения.

Напряжение может быть оценено по смещению $\Delta\nu$ фононного пика [9]. В приближении однородности деформации в плоскости (100) исследуемых образцов они связаны соотношением

$$\Delta\nu = \frac{G}{2\nu_0 B} \sigma, \quad (1)$$

где ν_0 — исходная фононная частота, $B = 2.29 \cdot 10^{11}$ Н/м² — объемный модуль упругости кремния, $G = -1.89 \cdot 10^{28}$ с⁻¹ — ангармонический параметр, характеризующий изменение силовых констант межатомного взаимодействия в кремнии при деформации.

Если при достижении дозы $\Phi \approx 1.5 \cdot 10^{15}$ см⁻² смещение $\Delta\nu = 1.7 \pm 0.4$ см⁻¹ полностью определяется напряжением, то оцененное значение последнего составляет величину около 4 кбар. Можно предположить, что наблюдаемые для $\lambda = 514.5$ и 476.5 нм особенности зависимости ν_{\max} (Φ) при $\Phi > 3 \cdot 10^{15}$ см⁻² (рис. 2, б) также связаны со сложным характером перераспределения напряжения по глубине приповерхностной области.

Полученные результаты по изменению частоты и полуширины фононного пика с дозой имплантации могут быть проанализированы также на основе модели «пространственной корреляции» фононов, используемой для описания размерных эффектов в спектрах КР при разупорядочении кристаллической струк-

туры [16]. В основе модели лежат соображения о пространственной локализации волновой функции фононов в области, для которой сохраняется упорядоченное расположение атомов. Соответствующая функция $W(r, L)$, модулирующая волновую функцию идеального кристалла, задается, например, распределением Гаусса

$$W(r, L) = A \exp\left[-\frac{r^2}{2}\left(\frac{L}{2}\right)^2\right], \quad (2)$$

где L — длина корреляции. В таком случае выражение для интенсивности КР в микрокристаллите, аппроксимируемом сферой диаметром L , имеет вид [1]

$$I(\nu) \sim \int_0^1 \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{4}\right) \frac{d^3 q}{[\nu - \nu(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2}. \quad (3)$$

Здесь q — волновой вектор, определяемый в единицах, характеризующих размер зоны Бриллюэна, Γ_0 — полуширина фононного пика КР исходного

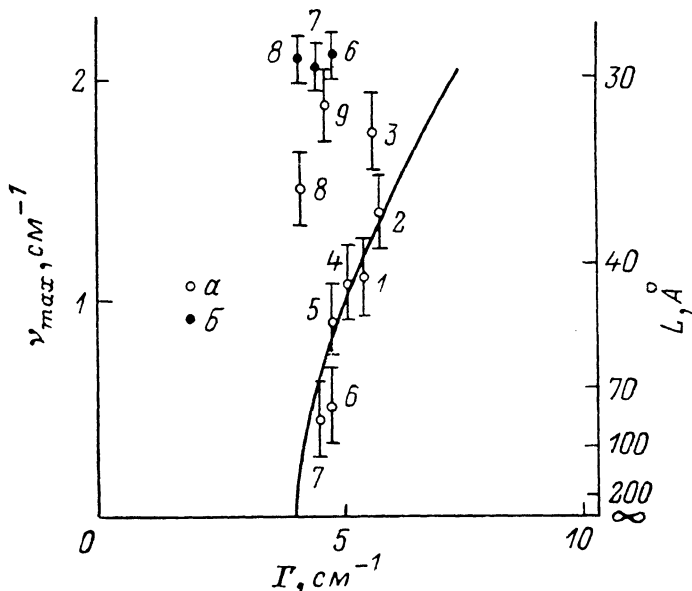


Рис. 3. Связь полуширины Γ фононного пика, величины его частотного сдвига $\Delta\nu_{\max}$ и длины корреляции L .

Сплошная кривая — расчет на основании выражения (3). Длина волны возбуждения КР, нм: α — 514,5, β — 476,5. Доза облучения $\Phi \cdot 10^{-15}$, см^{-2} : 1 — 0,62, 2 — 1,86, 3 — 4,65, 4 — 6,2, 5 — 10,85, 6 — 12,4, 7 — 15,5, 8 — 21,7, 9 — 27,9.

идеального монокристалла (т. е. при $L \rightarrow \infty$), $\nu(q)$ — закон дисперсии фононов. Из (3) следует, что размерный эффект обуславливает как уширение пика рассеяния, так и смещение его максимума по частоте, что соответствует результатам наших экспериментов. Количественное сопоставление предполагает выбор значений длины корреляции L , при которой рассчитанный по (3) асимметричный контур согласуется с экспериментально измеренным. Хорошей аппроксимацией закона дисперсии $\nu(q)$ для Si в окрестности центра зоны Бриллюэна является параболический закон [10].

Эта процедура реализована нами при анализе экспериментальных спектров; его результаты приведены на рис. 3. Для $\lambda = 514,5$ нм экспериментальные точки вплоть до доз $\Phi = 1,5 \cdot 10^{15}$ см^{-2} хорошо согласуются с теоретической кривой. При этом с ростом доз в интервале $\Phi = 10^{13} \div 3 \cdot 10^{14}$ см^{-2} длина корреляции L уменьшается до 32 \AA , а затем начинает возрастать, достигая 80 \AA при $\Phi = 1,5 \cdot 10^{15}$ см^{-2} . Подтверждением сделанного выше вывода о возрастающей роли напряжения при $\Phi > 1,5 \cdot 10^{15}$ см^{-2} является расхождение соответствующих экспериментальных точек с ходом теоретической кривой.

Из рис. 3 видно, что в более тонком приповерхностном слое, зондируемом $\lambda = 476.5$ нм, влияние на спектр КРС растягивающего напряжения сказывается при меньших дозах внедрения ионов Ag^+ .

Заметим, что значение L не следует непосредственно отождествлять со средним размером микрокристаллитов, поскольку оно зависит от выбора функции $W(r, L)$ и аппроксимации формы микрокристаллита при выводе (3). Этот вопрос проанализирован в работе [11]. При достаточно широких вариациях обоих отмеченных факторов характер теоретической кривой, показанной на рис. 3, качественно не меняется, а численные значения L , получаемые в предположении (2), оказываются примерно в 2 раза меньше реальных размеров монокристаллитов. Таким образом, в исследованном нами случае процесс восстановления кристаллической структуры Si за счет роста среднего размера микрокристаллитов, распределенных в матрице, аморфизированной имплантацией ионов Ag^+ , начинается при размерах микрокристаллитов порядка $60 \div 80$ Å. Эти значения являются промежуточными между размерами зародышей кристаллической фазы, характерными для газофазной и жидкофазной эпитаксии.

Таким образом, в настоящей работе при использовании чувствительности КРС к процессам разупорядочения полупроводников обнаружен и исследован «эффект больших доз» при имплантации ионов Ag^+ в монокристаллический кремний. Существенно, что эффект этот проявился без специального подогрева образца при имплантации, используемого, как правило, в экспериментах по самоупорядочению при имплантации других типов ионов [12]. Показано, что стандартный процесс структурного разупорядочения с ростом дозы имплантации сменяется обратным эффектом восстановления структурного совершенства, сопровождающимся ростом растягивающего напряжения в приповерхностной области кристалла. Обнаружена зависимость эффекта от электронной системы исследуемого образца.

Л и т е р а т у р а

- [1] Pollak F. H., Tsu R. — SPIE, Spectroscopic Characterization Techniq for Semicond. Technol., 1983, v. 452, p. 25—43.
- [2] Литовченко В. Г., Романюк Б. Н., Марченко Р. И., Рудской И. В., Шаповалов В. П., Жолудев Г. К. — ФТП, 1986, т. 20, в. 7, с. 1174—1179.
- [3] Герасименко Н. Н., Двуреченский А. В., Романов С. И., Смирнов Л. С. — ФТП, 1973, т. 7, в. 11, с. 2195—2199.
- [4] Малкин А. А., Ржепецкий В. П., Романюк Б. Н., Шавронская А. В. — В кн.: Моделирование на ЭВМ радиационных дефектов в кристаллах. Л., 1983, с. 120—125.
- [5] Кив А. Е., Ковальчук В. В., Малкин А. А. — Изв. АН ЛатССР, сер. физ. и тех. наук, 1987, № 5, с. 74—80.
- [6] Jain K. P., Shukla A. K., Ashokan R., Abbi S. C. — Phys. Rev. B, 1985, v. 32, N 10, p. 6688—6691.
- [7] Handbook of Optical Constants of Solids / Ed. by E. D. Palik. N. Y., 1985, p. 548—585.
- [8] Буренков А. Ф., Комаров Ф. Ф., Кумахов М. А., Темкин М. М. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей. Минск, 1980. 352 с.
- [9] Gonzalez-Hernandez J., Martin D., Tsu R. — SPIE, Spectroscopic Characterization Techniq for Semicond. Technol., 1983, v. 452, p. 44—50.
- [10] Richter H., Wang Z. P., Ley L. — Sol. St. Commun., 1981, v. 39, N 5, p. 625—629.
- [11] Campbell J. H., Faucher P. M. — Sol. St. Commun., 1986, v. 58, N 10, p. 739—741.
- [12] Linnros J., Holmen G. — J. Appl. Phys., 1987, v. 62, N 12, p. 4737—4744.

Институт полупроводников АН УССР
Киев

Получена 26.01.1988
Принята к печати 16.05.1988