

Рентгенодифракционные исследования кремния, имплантированного ионами эрбия с высокими энергиями

© Р.Н. Кютт, Н.А. Соболев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 10 декабря 1996 г.)

Кристаллы кремния после имплантации ионов эрбия с энергиями 0.8–2.0 MeV и дозами $1 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ исследовались методами двух- и трехкристальной дифракции рентгеновских лучей. Наблюдалось образование трех типов двухкристальных кривых отражения. Они соответствуют различным структурным состояниям имплантированных слоев. При умеренных дозах ($1 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) наблюдается возникновение положительной деформации, обусловленной формированием вторичных радиационных дефектов межузельного типа. Увеличение дозы имплантации сопровождается формированием аморфного слоя, разделяющего объемный и тонкий приповерхностный монокристаллический слой. При дозе имплантации $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ приповерхностный монокристаллический слой полностью аморфизуется. Определены параметры имплантированных слоев. Обсуждается модель трансформации структурных нарушений.

Легированный эрбием кремний привлекает огромное внимание, поскольку он является перспективным материалом для создания светоизлучающих структур [1]. Для практического использования такого материала в электрооптических приборах мощность электролюминесценции необходимо увеличить на несколько порядков. Этим и обусловлена актуальность исследования структурных, электрических и оптических свойств слоев легированного эрбием кремния на разных стадиях их изготовления.

Для исследования дефектной структуры имплантированных слоев полупроводников используются методы обратного резерфордского рассеяния (RBS), рентгеновской дифракции и трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ). Измерение RBS-спектров позволяет определить степень разупорядоченности кристаллической решетки и профили распределения нарушений и имплантируемых примесей. Дифракционные методы используются в первую очередь для оценки возникающих напряжений в монокристаллических слоях. Электронная микроскопия позволяет оценить размер и плотность возникающих структурных дефектов и в отдельных случаях их структуру.

Ранее образование структурных дефектов при имплантации ионов эрбия в кремний исследовалось методом RBS [2,3]. В данной работе приведены результаты исследования таких слоев методом рентгеновской дифракции.

1. Экспериментальные условия

Рентгеновская дифракция измерялась на двух- и трехкристальном дифрактометре в симметричной брэгговской геометрии, отражение 004 CuK_α -излучения. Использовалась бездисперсионная схема с монохроматором и анализатором из совершенных монокристаллов кремния в отражении 004. Для каждого из образцов сначала измерялись двухкристальные кривые отражения, а затем по трехкристальной схеме проверялись степень

когерентности фиксируемого дифрагированного излучения и наличие диффузного рассеяния.

Для рассматриваемых в данной работе образцов не наблюдалось заметной диффузной интенсивности, а динамические пики на трехкристальных кривых в 2ω -моду сканирования имели ширину, обусловленную только инструментальным фактором (сверткой кривых отражения монохроматора и анализатора). Отсюда был сделан вывод о том, что вся измеряемая интенсивность носит когерентный характер.

Это позволило моделировать двухкристальные дифракционные кривые, используя полукинематическое приближение [4], и путем последовательной подгонки получить, где это возможно, профиль распределения по глубине компоненты деформации $\varepsilon^\perp = (\Delta d/d)^\perp$, где $(\Delta d/d)^\perp$ — относительное изменение межплоскостного расстояния d по сравнению с матрицей кремния.

На первом этапе выбирался начальный профиль деформации с учетом физической модели имплантированного слоя, общей формы кривой отражения и таких параметров кривой, как средние расстояния между осцилляциями и их удаленность от пика матрицы.

2. Экспериментальные результаты

По форме распределения интенсивности дифракционных кривых от исследованных образцов можно разделить на три вида, исходя из чего имплантированные пластины можно разбить на три группы с принципиально различной структурой поверхностного слоя.

К первой группе относятся кристаллы, подвергнутые имплантации при дозах, меньших чем $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. На соответствующих кривых отражения наблюдались дополнительные пики и осцилляции со стороны углов, меньших брэгговского. Угловые положения и интенсивность этих пиков зависят от энергии (E) и дозы имплантации (D), причем увеличение дозы приводит к смещению дополнительных пиков в сторону от главного, а с ростом

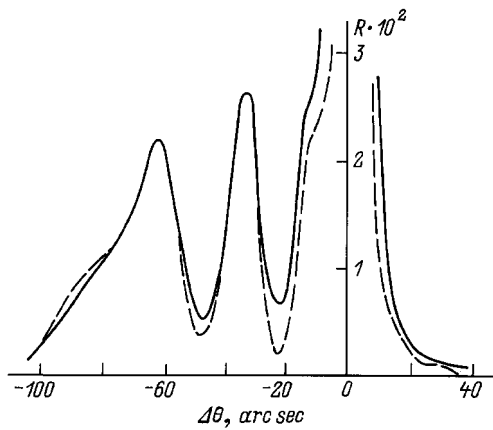


Рис. 1. Кривая отражения (сплошная линия — эксперимент, штриховая — расчет) после имплантации эрбия с $E = 2$ MeV и $D = 1 \cdot 10^{13}$ cm $^{-2}$.

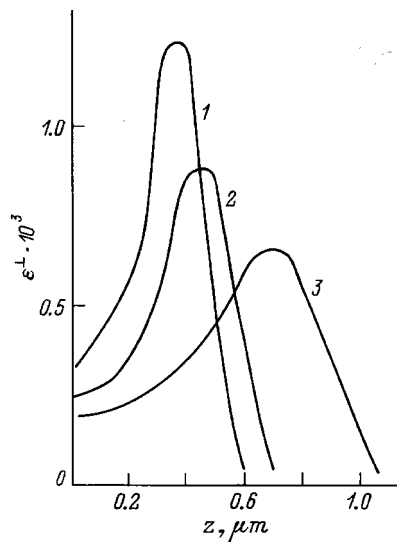


Рис. 2. Профили деформации после имплантации эрбия с $D = 1 \cdot 10^{13}$ cm $^{-2}$ и E (MeV): 1 — 1.0, 2 — 1.2, 3 — 2.

энергии эти пики увеличиваются по высоте и приближаются к главному. Такая форма кривых указывает на наличие положительно деформированного слоя, возникшего в результате ионной бомбардировки.

Пример дифракционной кривой для одного из образцов приведен на рис. 1. Штриховой линией на нем изображена кривая, полученная в результате расчета и соответствующая профилю деформации (3 на рис. 2).

На рис. 2 представлены профили распределения деформации для образцов, имплантированных одной и той же дозой $D = 1 \cdot 10^{13}$ cm $^{-2}$, но с разной энергией. Распределение деформации неравномерно и имеет четко выраженный максимум в глубине слоя и относительно слабо нарушенную область у поверхности.

Из рис. 2 видно, что с увеличением энергии имплантации: а) глубина максимума деформации увеличивается в первом приближении линейно от $0.35 \mu\text{m}$

($E = 1.0$ MeV) до $0.70 \mu\text{m}$ ($E = 2.0$ MeV); б) высота максимума уменьшается с $1.2 \cdot 10^{-3}$ ($E = 1.0$ MeV) до $0.6 \cdot 10^{-3}$ (2 MeV), а полуширина кривой распределения растет; в) суммарная деформация поверхностного слоя, рассчитываемая как площадь под профилем деформации $U = \int \varepsilon^{\perp}(z) dz$, в рассматриваемом интервале энергий (0.8–2 MeV) при фиксированной дозе остается величиной, практически постоянной (в пределах 10%).

Другой разновидностью кривых отражения является асимметричная кривая с медленно и монотонно спадающей интенсивностью со стороны меньших углов (рис. 3, а). Такая форма свидетельствует об аморфизации поверхностного слоя, а увеличенная интенсивность на малоугловом крыле кривой обусловлена рассеянием от более глубокой неаморфизированной области кристалла с монотонно спадающей деформацией.

Структура таких образцов изображена на рис. 3, б, где профиль деформации соответствует расчетной кривой на рис. 3, а (штриховая линия). К сожалению, дифракционные измерения в стандартной геометрии не позволяют ничего сказать о толщине поверхностного аморфного слоя.

Форма кривых третьего типа (рис. 4) характерна для структур, содержащих в глубине инородный слой, со-

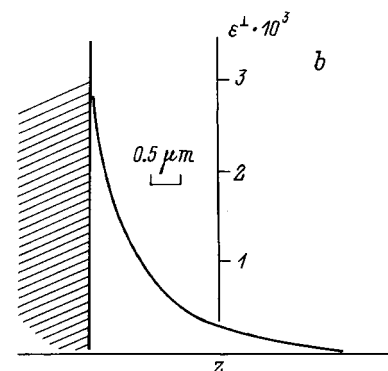
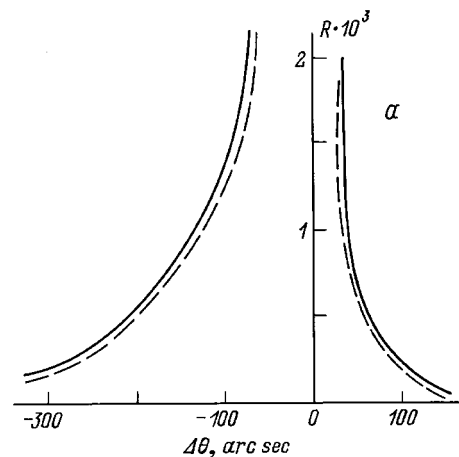


Рис. 3. Кривая отражения (а) и профиль деформации (б) после имплантации эрбия с $E = 2$ MeV и $D = 1 \cdot 10^{14}$ cm $^{-2}$. а) Сплошная линия — эксперимент, штриховая — расчет; б) заштрихованная область соответствует аморфному слою.

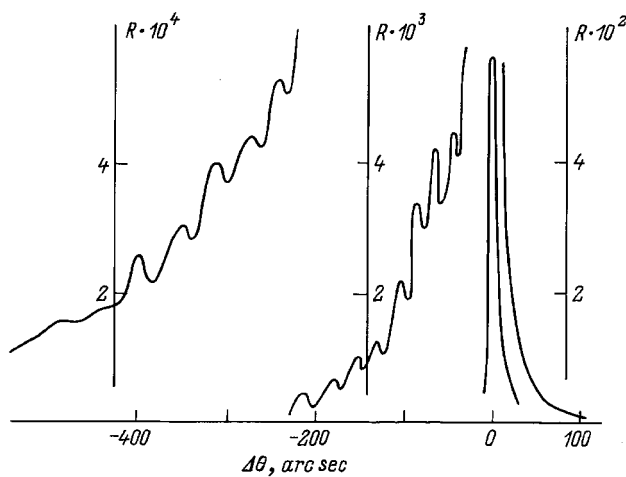


Рис. 4. Кривая отражения после имплантации эрбия с $E = 2 \text{ MeV}$ и $D = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

здающий фазовый сдвиг верхнего кристаллического слоя относительно нижнего. В нашем случае это может быть только аморфный слой, сам по себе не дающий отражения, но обеспечивающий смещение верхнего слоя по нормали к поверхности из-за меньшей плотности аморфного материала. Следовательно, образцы этой группы (доза имплантации $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) характеризуются только частичной аморфизацией, происходящей, очевидно, на глубине максимума деформации.

Осцилляции на кривых этого типа наблюдаются со стороны меньших углов на фоне монотонно спадающей интенсивности. Характер последней зависимости аналогичен имеющему место для образцов с полностью аморфизированным поверхностным слоем. Поэтому моделирование кривых осуществлялось, исходя из предположения о существовании трех областей: верхней монокристаллической с малой деформацией, следующей аморфной и более глубокой монокристаллической с остаточной спадающей в глубину деформацией.

Отметим, что аналогичная структура имплантированного слоя и соответствующие дифракционные кривые впервые наблюдались в [5] для высокоэнергетического внедрения ионов азота. Однако задача определения параметров профиля такого типа неоднозначна (см. далее), и поэтому соответствующие результаты вычислений не приводятся. Достаточно определенным параметром, получаемым непосредственно из кривых, является толщина верхнего монокристаллического слоя, вычисляемая из периода осцилляций. Она получилась равной $0.35\text{--}0.4 \text{ }\mu\text{m}$ для образцов с различной энергией.

3. Обсуждение результатов

К настоящему времени насчитывается достаточно много работ, в которых по дифракционным кривым определяется распределение деформации по глубине. Кроме метода, в котором профиль ε^\perp задается, как и

в нашем случае, с помощью гистограмм [4,6–8], делаются попытки его моделирования с помощью простых аналитических функций (например, симметричной [9] или двойной гауссовской функцией [10]) с последующим получением параметров этих функций.

В настоящей работе мы следовали методике, разработанной в [4] и основанной на полукинематическом приближении. Применимость последнего оправдана тем, что общая толщина t деформированного слоя даже при $E = 2.0 \text{ MeV}$ ($t \sim 1.3 \text{ }\mu\text{m}$) значительно меньше экстинкционной длины для рефлекса 004 ($\Lambda = 11.4 \text{ }\mu\text{m}$). При моделировании кривых отражений профиль задавался десятью интервалами, каждый из которых характеризовался двумя параметрами: приведенной толщиной z_i и деформацией ε_i .

В настоящей работе при определении профиля деформации дифракционные кривые рассчитывались без учета статического фактора Дебая–Валлера e^{-L} . Это может показаться неоправданным, особенно, при дозах, близких к критической. Однако в пользу такого приближения (малого влияния) свидетельствует то, что расчетные и экспериментальные кривые дают одинаковые значения интегральной интенсивности отражения, определяемой эффективным рассеивающим объемом $\langle te^{-L} \rangle$. Другими словами, при заметном влиянии статических смещений при расчете кривых не удалось бы совместить максимумы на ней как по углам, так и по интенсивности.

К сожалению, распределение деформации для образцов с заглубленным аморфным слоем, полученное только из соответствия расчетной и экспериментальной дифракционных кривых для одного рефлекса, нельзя признать однозначным. Во-первых, в принципе невозможно определение толщины аморфного слоя, так как в расчет закладывается только изменение фазы, кратное 2π , или смещение вышележащего слоя, кратное одному межплоскостному расстоянию d . При уровне деформации $\varepsilon^\perp \approx 3 \cdot 10^{-3}$ (выше которой наступает аморфизация, что соответствует относительному уменьшению плотности аморфного материала $\Delta\rho/\rho = -4.5 \cdot 10^{-3}$) неоднозначность в определении толщины аморфного слоя будет кратной 450 \AA — величине, которая примерно на порядок меньше самой толщины.

Во-вторых, смещение верхнего слоя (фазовый сдвиг) создается не только аморфным, но и нижележащим кристаллическим слоем с остаточной деформацией.

И в-третьих, мы должны задавать практически две функции распределения ε^\perp как для нижнего, так и для верхнего монокристаллических слоев.

Вероятно, устранить возникающую неопределенность можно только при изучении последовательного изменения профиля деформации в зависимости от дозы с малым шагом ее возрастания до критической, как это сделано в [11].

Профили деформации, полученные для имплантации ионов эрбия с энергией порядка миллиона электрон-вольт, имеют вид заглубленных максимумов. Такое асимметричное распределение наблюдалось в большинстве

экспериментальных рентгенодифракционных работ по ионному внедрению в кремний. Правда, последние были сделаны в основном для легких и средних ионов (B^+ , P^+ , O^+ , Si^+) в интервалах энергий от нескольких десятков до сотен keV [4,6–11]. Кроме того, даже зависимость деформации от энергии в нашем случае аналогична наблюдавшейся в [4]. Это показывает, что поведение высокоэнергетических тяжелых ионов аналогично поведению легких ионов (таких как B^+) с энергиями, на порядок меньшими.

Положительная деформация в имплантированном слое при внедрении средних и тяжелых ионов создается в подавляющей части радиационными дефектами. Несмотря на то что атомный радиус эрбия достаточно велик ($r_{Er} = 1.75 \text{ \AA}$) и Er находится в междоузельных положениях в решетке кремния [12], простой расчет показывает, что вклад примеси в суммарную деформацию невелик. Действительно, если считать, что

$$U(Er) = (1/3)Kv_{Er}D$$

(K — коэффициент тетрагональной дисторсии за счет пуассоновских сил $K(001, Si) = 1.9$, v_{Er} — объем атома кремния), получим для $D = 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ значение $U(Er) \sim 2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$. Даже если учесть, что междоузельный атом вызывает дилатацию, большую, чем его непосредственный объем, это значение в любом случае на два порядка ниже, чем интегральная деформация, полученная для этой дозы ($U = 4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$).

Поскольку суммарная деформация слоя практически не зависит от энергии (в исследованном диапазоне энергий), можно оценить среднюю для этих энергий деформацию на один внедренный ион. В предположении, что она вызвана дефектами типа пары Френкеля (междоузлие-вакансия), эта величина может быть пересчитана на количество атомов кремния, выбитых одним ионом эрбия. При расчете воспользуемся оценкой, сделанной в [4] для избытка объема Δv , приходящейся на одну пару Френкеля в кремнии: $\Delta v = 0.055v_{Si} = 1.1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Тогда из интегральной деформации, рассчитанной из профилей приведенных на рис. 2, получаем

$$n = \frac{\int \varepsilon^\perp(z) dz \cdot 3}{K\Delta v D} = 6000.$$

Таким образом, каждый ион эрбия, внедренный с энергиями порядка 1–2 MeV, выбивает около 10^4 атомов кремния.

Как следует из данных рентгенодифракционных исследований имплантированных и диффузионных слоев кремния, максимальная деформация, наблюдавшаяся в доаморфном состоянии, составляет величину порядка $(3-4) \cdot 10^{-3}$ [4,7,9,13,14].

По нашим данным частичная аморфизация при имплантации моноэнергетических ионов наступает при дозе $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Если считать, что деформация в первом приближении пропорциональна дозе, то эта величина как раз соответствует уровню максимальной

деформации в районе максимума ее распределения для $E = 2 \text{ MeV}$ и превышению ее при более низких энергиях. При этом, казалось бы, пропорционально дозе должна возрастать и деформация верхнего слоя, остающегося кристаллическим. Однако форма дифракционных кривых (рис. 4) для таких образцов показывает, что среднее значение $\langle \varepsilon^\perp \rangle$ в этом слое не должно превышать $2 \cdot 10^{-4}$. В противном случае неизбежно появление на кривой отражения дифракционного максимума, превышающего по интенсивности амплитуду осцилляций и соответствующего величине $\langle \varepsilon^\perp \rangle$.

Поскольку у нас нет оснований считать, что в этой области имеет место нарушение линейности между деформацией и дозой, малое значение $\langle \varepsilon^\perp \rangle$ в приповерхностном слое должно быть обусловлено другими причинами. Одно из возможных объяснений состоит в том, что с образованием аморфного слоя начинается активный сток междоузлий в этот слой, в результате чего происходит обеднение поверхностного слоя дефектами. Однако возможна и другая причина. Поверхностные слои, образованные в результате диффузии или ионной имплантации (с дозами до критической), как правило, когерентно сопряжены с матрицей кристалла. Это приводит к упруго-деформированному состоянию слоя, выражающемуся в тетрагональной дисторсии решетки в слое. Частичная или полная релаксация упругих напряжений наблюдается обычно после высокотемпературного отжига, при этом напряжения снимаются с помощью образования сетки дислокаций. В настоящее время у нас нет сведений о том, происходит или нет релаксация при образовании аморфной прослойки. Однако если это имеет место, то в результате уменьшаются упругие деформации в верхнем кристаллическом слое и среднее значение $\langle \varepsilon^\perp \rangle$ должно значительно уменьшиться даже при сохранении большого числа дефектов.

Таким образом, впервые проведено исследование слоев кремния, имплантированных ионами эрбия, методом рентгеновской дифракции. При введении тяжелых высокоэнергетических ионов эрбия, как и в случае имплантации легких ионов с высокими энергиями, наблюдались двухкристальные кривые качания трех типов. Трансформация кривых качания связана с накоплением радиационных нарушений и последующей аморфизацией монокристаллического слоя. Однако в случае тяжелых ионов аморфизация наступает при меньших дозах. Полученные результаты продемонстрировали перспективность применения рентгеновской дифракции для получения данных, характеризующих эволюцию микроструктуры кремния при имплантации ионов эрбия.

Авторы благодарят Е.О. Паршина за проведение имплантации.

Работа выполнена при поддержке Международного научно-технического центра (грант № 168) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 96-02-17901-а и 96-02-16907а).

Список литературы

- [1] Н.А. Соболев. ФТП **29**, 7, 1153 (1995).
- [2] D.J. Eaglesham, J. Michel, E.A. Fitzgerald, D.C. Jacobson, J.M. Poate, J.L. Benton, A. Polman, Y.-H. Hie, L.C. Kimerling. Appl. Phys. Lett. **58**, 2797 (1991).
- [3] J.S. Custer, A. Polman, H.M. van Pinxteren. J. Appl. Phys. **75**, 2809 (1994).
- [4] R.N. Kyutt, P.V. Petrashen, L.M. Sorokin. Phys. Stat. Sol. (a) **60**, 381 (1980).
- [5] E.H. teKaate, G.H. Schwuttke. Advances in X-ray Analysis / Ed. L.F.J. Heinrich et al. Plenum Press, N.-Y. (1972). V. 15. 504 p.
- [6] V.S. Speriosu, H.L. Glass, T. Kolayashi. Appl. Phys. Lett. **34**, 539 (1979).
- [7] P. Zaumseil, U. Winter, F. Cembali, M. Servidori, Z. Sourek. Phys. Stat. Sol. (a) **100**, 95 (1982).
- [8] P. Zaumseil, U. Winters. Phys. Stat. Sol. (a) **120**, 67 (1990).
- [9] В.А. Бушуев, А.П. Петраков. Кристаллография **40**, 11 (1995).
- [10] J.G.E. Klappe, P.E. Fewster. J. Appl. Cryst. **27**, 103 (1994).
- [11] G. Bai, M.A. Nicolet. J. Appl. Phys. **70**, 649 (1991).
- [12] A. Kozanecki, R.J. Wilson, B.J. Sealy, J. Koczanowski, L. Nowicki. Appl. Phys. Lett. **67**, 1847 (1995).
- [13] О.В. Александров, Р.Н. Кютт, Т.Г. Алкснис. ФТТ **22**, 10, 2892 (1980).
- [14] C.J. Tsai, A. Dommann, M.A. Nicolet, T. Vreeland, J. Appl. Phys. **69**, 2067 (1991).