

Эффект больших доз в рентгеновских эмиссионных спектрах кремния, имплантированного ионами железа

© Д.А. Зацепин, Е.С. Яненко, Э.З. Курмаев, В.М. Черкашенко, С.Н. Шамин, С.О. Чолах*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

* Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: d_zatsepin@ifmlrs.uran.ru

(Поступила в Редакцию 26 апреля 2005 г.)

Методом рентгеновской эмиссионной Si $L_{2,3}$ (электронный переход $3d3s \rightarrow 2p$) спектроскопии исследованы образцы кремния p - и n -типа, имплантированные ионами Fe^+ в импульсном режиме (энергия имплантации 30 keV, ток в импульсе до 0.5 А, длительность импульса 400 μs , дозы облучения от 10^{14} до 10^{17} cm^{-2}). Установлена зависимость рентгеновских эмиссионных спектров как от доз ионного облучения, так и от ускоряющего напряжения электронного пучка, используемого при рентгеновских измерениях. Анализ Si L -спектров посредством сравнения со спектрами эталонов и их моделирование показали, что с увеличением дозы облучения имеет место разупорядочение структуры, частичная аморфизация образца от поверхности в объем вплоть до глубины ~ 7200 Å и его последующая рекристаллизация (эффект больших доз). Показано, что обнаруженный эффект наиболее сильно выражен в слоях на глубине ~ 1000 Å, не связан с формированием в объеме образцов силицида железа FeSi, и, вероятнее всего, обусловлен нарушениями связей Si-Si в процессе ионной имплантации при использованных дозах облучения.

Работа выполнена при поддержке проектов Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-02-16438 и 05-02-16448), гранта Минобразования — CRDF: Annex BF4M05, EK-005-X2 [REC-005], BRNE 2004 post-doctoral fellowship award Y2-EP-05-11, а также Совета по грантам Президента РФ для ведущих научных школ (грант НШ-1026.2003.2).

PACS: 61.10.Ht, 61.72.Tt

1. Введение

Ионная имплантация является мощным методом воздействия на химический состав, электронную структуру, и, следовательно, физико-химические свойства материалов (например, химическую стабильность под воздействием агрессивных внешних факторов, электро- и теплопроводность, коэффициент термического расширения и т.д.), а также позволяет активно модифицировать их поверхность посредством создания на ней атомных смесей требуемого состава. Поэтому неудивительно, что данный метод широко используется в технологических процессах современной радиоэлектронной промышленности при изготовлении активных и пассивных полупроводниковых элементов интегральных микросхем [1]. Перечисленные выше физико-химические свойства материала являются существенной составляющей конструктивно-технологического фактора, который обязательно принимается во внимание при разработке и производстве любой микросхемы. В этой связи изучение полупроводниковых материалов, подвергнутых имплантации при сравнительно небольших энергиях ионов (~ 20 – 35 keV, т.е. энергиях, используемых радиоэлектронной промышленностью в процессах ионного легирования и ионного травления масок интегральных схем [2]), является одной из наиболее востребованных прикладных задач физики твердого тела.

В настоящей работе представлены результаты изучения методом рентгеновской эмиссионной спектроско-

пии образцов кристаллического кремния p - и n -типа, подвергнутого имплантации ионами Fe^+ с энергией 30 keV, который в настоящее время является основным материалом современной электроники. Рентгеновская спектроскопия позволяет эффективно исследовать не только зарядовые (валентные) состояния ионов, распределение парциальных плотностей атомов-компонентов в валентной полосе и характер химической связи [3], но и получать информацию о фазовом составе материала, подвергнутого различным видам радиационного воздействия (в частности, облучению высокоэнергетичными ионами и электронами) [4–6].

2. Методика приготовления образцов и описание эксперимента

Образцы кремния представляли собой полированные диски с поверхностью оптического качества, облученные ионами Fe^+ . Интегральный поток ускоренных ионов при облучении составлял от 10^{14} до 10^{17} cm^{-2} . Для облучения применялся импульсный ионный источник Института электрофизики УрО РАН, обеспечивающий следующие характеристики: энергия ионов 30 keV, длительность импульса 400 μs , плотность тока 2–7 mA/cm², ток в импульсе до 0.5 А. Условия облучения для образцов кремния n - и p -типа представлены в таблице. Температура образцов в процессе имплантации не превышала 400 К.

Режимы имплантации образцов Si *n*- и *p*-типа ионами Fe⁺

Образец	Доза, см ²	Частота, Hz	Время облучения, s
<i>n</i> -Si	10 ¹⁴	1.56	4
<i>n</i> -Si	10 ¹⁵	1.56	40
<i>n</i> -Si	10 ¹⁶	1.56	200
<i>n</i> -Si	10 ¹⁷	12.5	500
<i>p</i> -Si	10 ¹⁴	1.56	4
<i>p</i> -Si	10 ¹⁵	1.56	40
<i>p</i> -Si	10 ¹⁶	1.56	200
<i>p</i> -Si	10 ¹⁷	12.5	500

Рентгеноэмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры (валентный переход Si $3d3s \rightarrow Si2p_{3/2,1/2}$) имплантированных образцов и эталонов измерены с помощью ультрамягкого рентгеноэмиссионного спектрометра „СПЕКТРОЗОНД“ с высоким пространственным ($4\mu\text{m}$) и энергетическим ($\Delta E = 0.3\text{eV}$) разрешением [7]. Данный спектрометр имеет дифракционную решетку с радиусом изгиба 2 м, 600 slits/mm и использует электронное возбуждение рентгеновской эмиссии. При измерении рентгеновских спектров использовались значения ускоряющего напряжения U от 2 до 6 keV с шагом 2 keV. Согласно работе [8], глубина анализируемого слоя в образце по Фельдману соответственно составляла $\sim 1000\text{ \AA}$ ($U = 2\text{ keV}$), $\sim 3400\text{ \AA}$ ($U = 4\text{ keV}$) и $\sim 7200\text{ \AA}$ ($U = 6\text{ keV}$).

3. Результаты и обсуждение

Известно, что рентгеновский эмиссионный (РЭС) Si $L_{2,3}$ -спектр возникает благодаря переходу электронов с $3s$ - и $3d$ -уровней на вакансии $2p$ -уровня и отображает вследствие дипольных правил отбора парциальные плотности $3s$ - и $3d$ -состояний, локализованных на атомах кремния.

На рис. 1 и 2 показано сравнение РЭС Si $L_{2,3}$ кремния *p*- и *n*-типа, имплантированного ионами Fe⁺ в импульсном режиме, со спектрами эталонов: кристаллического (*c*-Si) и аморфного (*a*-Si) кремния.

РЭС Si $L_{2,3}$ кристаллического кремния (эталона) характеризуется наличием двух главных максимумов, обозначенных на рисунках буквами *A* и *B*, и низкоинтенсивного „плеча“ *C*. Максимумы *A* и *B*, расположенные соответственно при ~ 89 и $\sim 92\text{ eV}$, обусловлены переходами $3s$ -электронов на вакансию $2p$ -уровня и, следовательно, обладают $3s$ -природой. При энергии рентгеновских фотонов $\sim 95\text{ eV}$ наблюдается широкая подполоса *C*, отображающая $3d$ -состояния (см., например, работу [8] и ссылки в ней). РЭС Si $L_{2,3}$ аморфного кремния (эталона) имеет один широкий главный максимум *D*, расположенный при энергии фотонов $\sim 91\text{ eV}$ и характеризующий $3s$ -состояния, а также низкоинтенсивное „плечо“ *E* при $\sim 96\text{ eV}$, отображающее $3d$ -состояния. Таким образом, основным отличием спектров *c*-Si и *a*-Si

является двухпиковая структура при 89 и 92 eV в спектре кристаллического эталона, обусловленная его более упорядоченной структурой по сравнению с аморфным эталоном.

В целом форма эталонов и энергетическое положение максимумов полос близки к спектральным данным для аналогичных фаз, исследовавшихся в [8]. Поскольку полученные нами результаты не противоречат результатам авторов работы [8], интерпретацию РЭС спектров имплантированных образцов будем строить на их основе.

На рис. 1, *a* показаны РЭС Si $L_{2,3}$ кремния *p*-типа, полученные при значениях ускоряющего напряжения $U = 2, 4$ и 6 keV (доза облучения 10^{14} cm^{-2}). Из рисунка видно, что при изменении U от 2 до 6 keV существенного варьирования формы спектров не происходит. Так же как и в случае *c*-Si, наблюдаются два основных максимума и широкая подполоса, которые расположены при аналогичных энергиях фотонов. Поскольку указанные спектры крайне близки по форме к спектру *c*-Si, можно предположить, что доза облучения 10^{14} cm^{-2} существенных изменений в структуру образца не вносит. Иная картина наблюдается при увеличении дозы имплантации от 10^{15} до 10^{17} cm^{-2} . В этой ситуации спектр образца, полученного при 2 keV , уже схож со спектром *a*-Si: отсутствует двухпиковая структура при энергиях фотонов 89 и 92 eV (рис. 1, *b*). При ускоряющем напряжении 4 keV на спектре образца возникает тонкая структура главной полосы, а при $U = 6\text{ keV}$ спектр вновь обладает двухпиковой структурой подобно спектру *c*-Si. Похожая картина наблюдается при дозах облучения 10^{16} и 10^{17} cm^{-2} (рис. 1, *c* и *d*). Отмеченные изменения формы спектров образцов следует интерпретировать следующим образом. Вполне вероятно, что доза облучения 10^{14} cm^{-2} слишком мала для внесения существенных изменений в структуру образца, о чем свидетельствует подобие экспериментальных спектров спектру кристаллического кремния (эталона). Начиная с дозы облучения 10^{15} cm^{-2} , перечисленные выше спектральные изменения при $U = 2\text{--}6\text{ keV}$ можно интерпретировать как частичное разупорядочение и аморфизацию образца вследствие нарушения связей Si-Si. В пользу такого предположения свидетельствует сходство спектров, полученных при $U = 2\text{ keV}$, со спектром *a*-Si.

Поскольку при увеличении ускоряющего напряжения U от 2 до 6 keV мы получаем информацию из более глубоких слоев объема образца (см. раздел 2), из рис. 1 видно, что максимальная степень аморфизации имеет место лишь в приповерхностном слое глубиной $\sim 1000\text{ \AA}$, так как спектр при 2 keV наиболее близок к спектру *a*-Si. При максимальном $U = 6\text{ keV}$ ($\sim 7200\text{ \AA}$) спектры исследованных образцов достаточно близки уже к форме спектра кристаллического кремния, т.е. вновь наблюдается характерная двухпиковая структура.

Аналогичная зависимость от дозы облучения и ускоряющего напряжения имеет место и для образцов кремния с проводимостью *n*-типа (рис. 2, *a-d*).

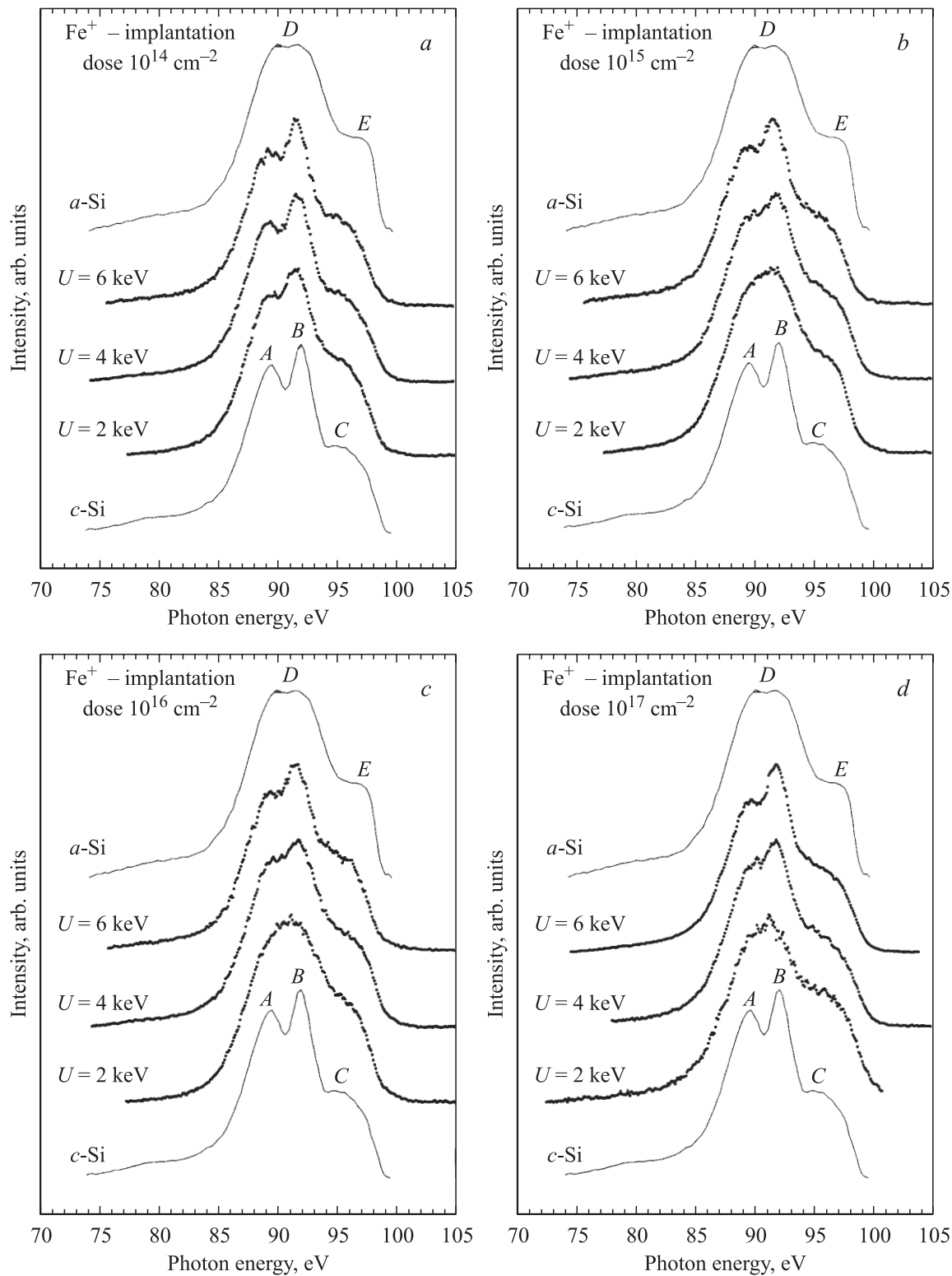


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры кремния p -типа, подвергнутого импульсной имплантации ионами железа при дозах 10^{14} – 10^{17} cm⁻², и спектры эталонов (аморфного a -Si и кристаллического c -Si). Спектры получены при значениях ускоряющего напряжения U от 2 до 6 keV.

На рис. 3 показано сравнение РЭС Si $L_{2,3}$ для кремния с проводимостью n - и p -типов. Из рисунка видно, что спектры, полученные при одинаковом уско-

ряющем напряжении и одинаковых дозах имплантации, имеют практически идентичную форму. Следовательно не наблюдается спектральных различий, обусловленных

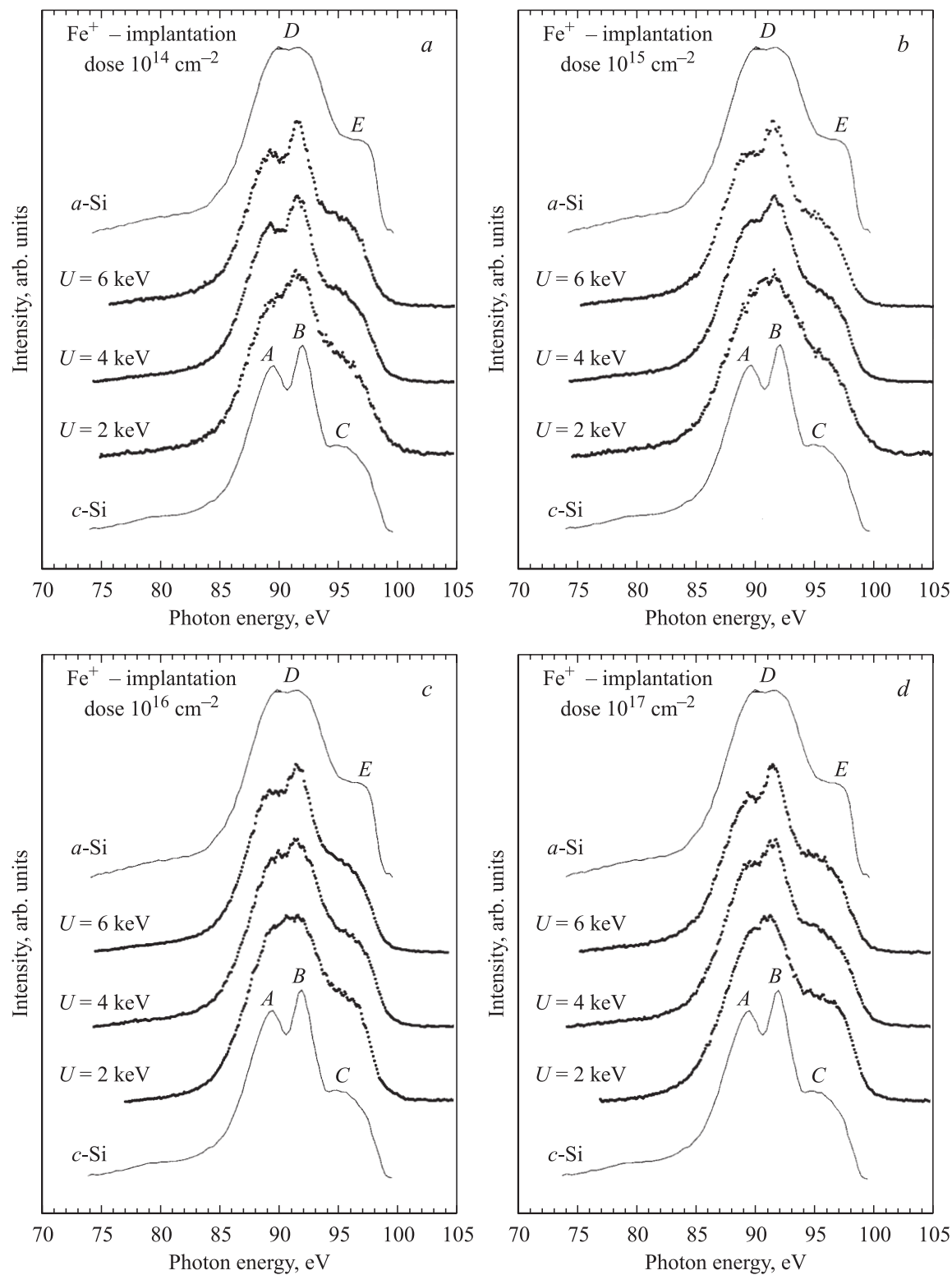


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры кремния n -типа, подвергнутого импульсной имплантации ионами железа при дозах 10^{14} – 10^{17} cm⁻², и спектры эталонов (аморфного a -Si и кристаллического c -Si). Спектры получены при значениях ускоряющего напряжения U от 2 до 6 keV.

типом проводимости образцов. Поэтому дальнейший анализ результатов будет проводиться для образцов кремния p -типа.

Как уже было замечено выше, при малых дозах облучения (10^{14} cm⁻²) форма спектра образца близка к спектру эталона c -Si: наблюдаются ярко выражен-

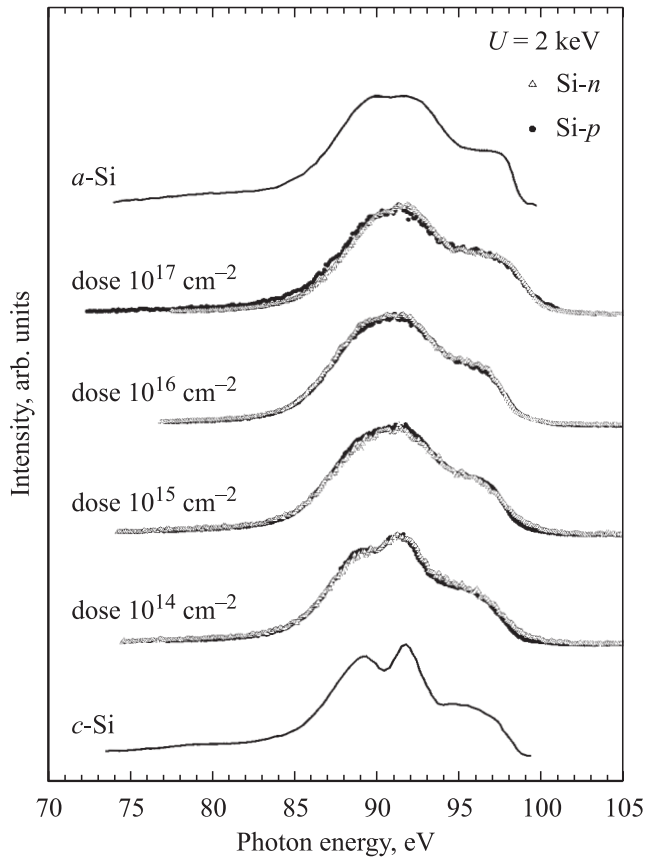


Рис. 3. Сравнение рентгеновских эмиссионных Si $L_{2,3}$ -спектров имплантированного Fe^+ -ионами кремния n - и p -типа, зарегистрированных при значении ускоряющего напряжения $U = 2$ keV. Сплошными линиями показаны спектры эталонов (аморфного a -Si и кристаллического c -Si).

ные пики при 89 и 92 eV, характерные только для спектра кристаллического кремния. С увеличением дозы облучения форма спектров образцов приобретает черты спектра аморфного кремния — максимумы при энергии 92 eV размываются и приобретают форму широкого плато (рис. 3). Упомянутые изменения могут свидетельствовать о процессе разупорядочения и аморфизации образца, начиная с приповерхностного слоя в его объеме при увеличении дозы имплантации. При этом наиболее сильно данный эффект выражен на глубине $\sim 1000 \text{ \AA}$ ($U = 2$ keV).

Для проверки этого предположения было выполнено моделирование экспериментальных спектров суперпозицией спектров кристаллического и аморфного эталонов, взятых в определенных весовых соотношениях (рис. 4). Из рисунка видно, что при дозе облучения 10^{14} cm^{-2} спектр p -Si удовлетворительно воспроизводится суммой $(0.35 \cdot a\text{-Si} + 0.65 \cdot c\text{-Si})$. При увеличении дозы облучения процентное соотношение аморфной фазы по отношению к кристаллической резко увеличивается: $0.85 \cdot a\text{-Si}$ при 10^{15} cm^{-2} и $0.90 \cdot a\text{-Si}$ при 10^{16} cm^{-2} , что не противоречит общим представлениям о влиянии

процесса ионной имплантации на структуру кристаллических материалов [9]. Однако при максимальных дозах облучения (10^{17} cm^{-2}) наоборот наблюдается некоторое уменьшение концентрации аморфной фазы: до 69% согласно результатам выполненного нами моделирования. Кроме того, в экспериментально полученном спектре (доза имплантации 10^{17} cm^{-2}) вновь возникает тонкая структура главного максимума, которая указывает на зарождение в нем двухпиковой структуры (рис. 4), т.е. точно такой же, как и в спектре кристаллического кремния. Обнаруженная тонкая структура может являться следствием эффекта больших доз (ЭБД), который ранее был найден в образцах кристаллического кремния, имплантированного ионами фосфора, мышьяка и бора [9–11]. Собственно ЭБД заключается в необычной дозовой зависимости степени разупорядочения кристаллического кремния при его ионной имплантации. При дозах от 10^{14} до 10^{16} cm^{-2} происходит разупорядочение кристаллической структуры и аморфизация образца. Увеличение доз облучения до значений 10^{17} cm^{-2}

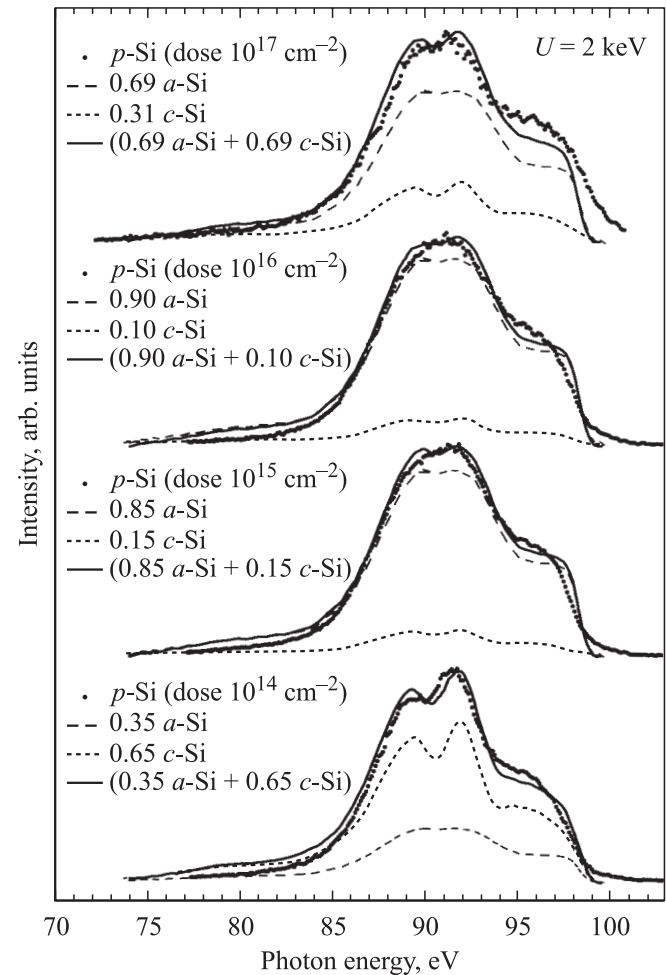


Рис. 4. Результаты моделирования рентгеновских эмиссионных Si $L_{2,3}$ -спектров кремния p -типа, полученных при ускоряющем напряжении $U = 2$ keV, спектрами эталонов a -Si и c -Si, взятых в соответствующих весовых соотношениях.

и выше, т.е. при превышении доз аморфизации для кремния, образец вновь восстанавливает кристаллическую структуру (рекристаллизуется), представляя собой мозаичный кристалл с малыми включениями поликристаллической фазы [9]. Авторы настоящей работы считают, что ЭБД обусловлен ослаблением межатомных связей Si–Si в имплантированном фосфором кремнии, и носит терморadiационно-стимулированный характер.

Следовательно, основываясь на результатах работ [9–11] и учитывая выполненное нами моделирование спектров *p*- и *n*-Si, можно считать, что рекристаллизация при пороговых дозах 10^{17} cm^{-2} стимулирована возможным нарушением связей Si–Fe, образовавшихся в процессе имплантации образцов ионами Fe^+ , а также возбуждением электронной подсистемы кремния. Предполагается, что с увеличением дозы облучения от минимальной до пороговой происходят следующие процессы. По мере накопления радиационных дефектов вследствие имплантации происходит частичное разупорядочение кристаллической структуры образца и его аморфизация, о чем свидетельствуют описанная выше трансформация формы спектров и результаты моделирования. При увеличении дозы до 10^{17} cm^{-2} в аморфном слое и на границе раздела кристаллической и аморфной фазы накапливается высокая концентрация примеси Fe. Не исключено, что в результате такого накопления ионы Fe^+ могут выделиться как в металлическую фазу, так и образовать комплексы Fe–Si, концентрация которых, однако, может быть недостаточна для формирования силицида типа FeSi в объеме образца. В пользу предположения о том, что образование FeSi не происходит, свидетельствует существенное различие форм РЭС Si $L_{2,3}$ в силицидах железа [12] и наших образцах.

Поскольку вновь образовавшаяся вследствие имплантации связь Si–Fe слабее связи Si–Si [13], энергетический барьер для обратного процесса — радиационно-стимулированной рекристаллизации [14] — снижается, и последняя начинает доминировать над процессами спонтанного разупорядочения и аморфизации. Вполне вероятно, что этому способствует и временной режим имплантации (см. таблицу). Кроме того, в процессе облучения разупорядоченных образцов происходит динамический отжиг вследствие высвобождения энергии, связанной с ионизационными потерями, что также приводит к частичному восстановлению радиационных дефектов [4].

Таким образом, совокупность полученных в настоящей работе данных не противоречит результатам работы [9] и свидетельствует о том, что нами действительно обнаружено спектральное проявление эффекта больших доз на глубине $\sim 1000 \text{ \AA}$ от облученной поверхности в образцах кремния *p*- и *n*-типа, подвергнутых импульсной имплантации ионами Fe^+ .

4. Заключение

Методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии выполнено исследование образцов кремния *p*- и *n*-типа, подвергнутых импульсной имплантации ионами железа с энергией 30 keV. Установлено, что вследствие имплантации в образцах кремния *n*- и *p*-типа происходит образование аморфной фазы при дозах от 10^{14} до 10^{16} cm^{-2} , концентрация которой растет с увеличением дозы облучения вплоть до 10^{16} cm^{-2} . При дозе 10^{17} cm^{-2} наблюдается спектральное проявление эффекта больших доз, который заключается в рекристаллизации образца и соответственно уменьшении концентрации аморфной фазы в его объеме. Показано, что данный эффект наиболее сильно выражен на глубине $\sim 1000 \text{ \AA}$ от облученной поверхности. При этом влияние типа проводимости исследовавшихся образцов на процессы разупорядочения и рекристаллизации (ЭБД) вследствие облучения ионами Fe^+ обнаружено не было.

Список литературы

- [1] Л. Росадо. Физическая электроника и микроэлектроника / Под ред. В.А. Терехова. Высш. шк., М. (1991). 233 с.
- [2] В.Н. Черняев. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров. Радио и связь, М. (1987). 164 с.
- [3] А. Майзель, Г. Леонхард, Р. Сарган. Рентгеновские спектры и химическая связь. Наук. думка, Киев (1981). 419 с.
- [4] D.A. Zatsepin, V.R. Galakhov, B.A. Gizhevskii, E.Z. Kurmaev, V.V. Fedorenko, A.A. Samokhvalov, S.V. Naumov. Phys. Rev. B **59**, 211 (1999).
- [5] Б.А. Гижевский, В.Р. Галахов, Д.А. Зацепин, Л.В. Елохина, Т.А. Белых, Е.А. Козлов, С.В. Наумов, В.Л. Арбузов, К.В. Шальнов, М. Нойманн. ФТТ **44**, 7, 1318 (2002).
- [6] Д.А. Зацепин, В.М. Черкашенко, Э.З. Курмаев, С.Н. Шамин, В.В. Федоренко, Н.А. Скориков, С.В. Пластинин, Н.В. Гаврилов, А.И. Медведев, С.О. Чолах. ФТТ **46**, 2064 (2004).
- [7] E.Z. Kurmaev, V.V. Fedorenko, S.N. Shamin, A.V. Postnikov, G. Wiech, Y. Kim. Phys. Scr. **41**, 288 (1992).
- [8] E.Z. Kurmaev, V.R. Galakhov, S.N. Shamin. Critical Rev. Sol. State Mater. Sci. **23**, 65 (1998).
- [9] Д.И. Тетельбаум, А.И. Герасимов. ФТП **38**, 1301 (2004).
- [10] Н.И. Грасименко, А.В. Двуреченский, С.И. Романов, Л.С. Смирнов. ФТП **6**, 10 (1972).
- [11] Н.И. Грасименко, А.В. Двуреченский, С.И. Романов, Л.С. Смирнов. ФТП **7**, 11 (1973).
- [12] V.R. Galakhov, E.Z. Kurmaev, S.N. Shamin, L.V. Elokhina, Yu.M. Yarmosheko, A.A. Bukharev. Appl. Surface Sci. **72**, 73 (1993).
- [13] В.И. Веденеев, Л.В. Гуревич, В.Н. Кондратьев, В.А. Медведев, Е.Л. Франкевич. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Изд-во АН СССР, М. (1962). 215 с.
- [14] A.I. Titov, B.S. Belyakov, P. Cardwell, G. Farrel. Rad. Eff. **139**, 189 (1996).