

# 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  $\mu s$ , 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  $\sim 7200$  Å и его последующая рекристаллизация (эффект больших доз). Показано, что обнаруженный эффект наиболее сильно выражен в слоях на глубине  $\sim 1000$  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 ( $\sim 20$ – $35$  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  $\mu s$ , плотность тока 2–7 mA/cm<sup>2</sup>, 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<sup>+</sup>

Образец	Доза, см <sup>2</sup>	Частота, Hz	Время облучения, s
<i>n</i> -Si	10 <sup>14</sup>	1.56	4
<i>n</i> -Si	10 <sup>15</sup>	1.56	40
<i>n</i> -Si	10 <sup>16</sup>	1.56	200
<i>n</i> -Si	10 <sup>17</sup>	12.5	500
<i>p</i> -Si	10 <sup>14</sup>	1.56	4
<i>p</i> -Si	10 <sup>15</sup>	1.56	40
<i>p</i> -Si	10 <sup>16</sup>	1.56	200
<i>p</i> -Si	10 <sup>17</sup>	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<sup>+</sup> 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  $\sim 89$  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

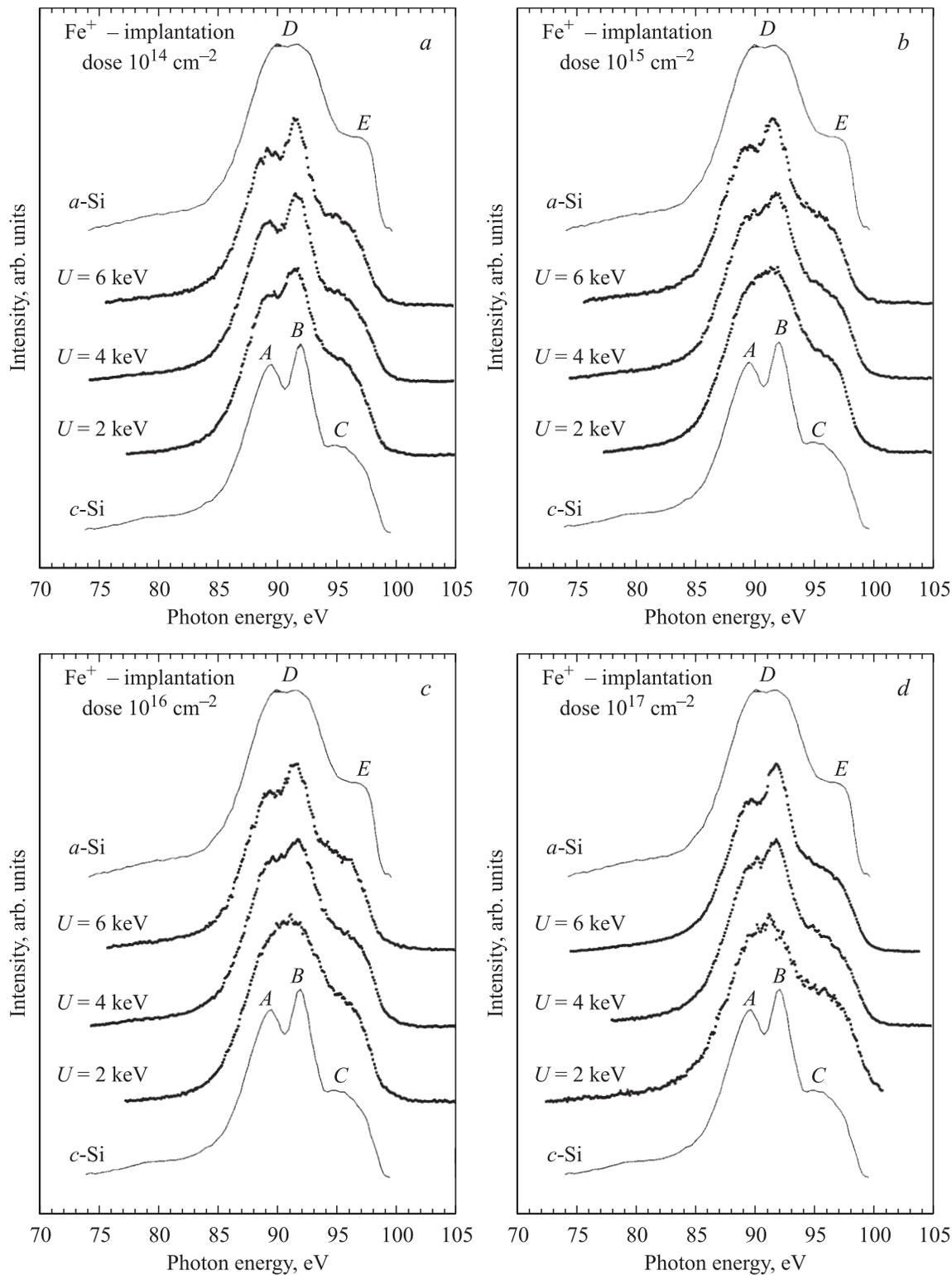
является двухпиковая структура при 89 и 92 eV в спектре кристаллического эталона, обусловленная его более упорядоченной структурой по сравнению с аморфным эталоном.

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  $6\text{ keV}$  (доза облучения  $10^{14}\text{ cm}^{-2}$ ). Из рисунка видно, что при изменении  $U$  от 2 до  $6\text{ keV}$  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  $10^{14}\text{ cm}^{-2}$  существенных изменений в структуру образца не вносит. Иная картина наблюдается при увеличении дозы имплантации от  $10^{15}$  до  $10^{17}\text{ cm}^{-2}$ . В этой ситуации спектр образца, полученного при  $2\text{ keV}$ , уже схож со спектром *a*-Si: отсутствует двухпиковая структура при энергиях фотонов 89 и 92 eV (рис. 1, *b*). При ускоряющем напряжении  $4\text{ keV}$  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  $10^{17}\text{ cm}^{-2}$  (рис. 1, *c* и *d*). Отмеченные изменения формы спектров образцов следует интерпретировать следующим образом. Вполне вероятно, что доза облучения  $10^{14}\text{ cm}^{-2}$  слишком мала для внесения существенных изменений в структуру образца, о чем свидетельствует подобие экспериментальных спектров спектру кристаллического кремния (эталона). Начиная с дозы облучения  $10^{15}\text{ cm}^{-2}$ , 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  $6\text{ keV}$  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  $2\text{ keV}$  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.

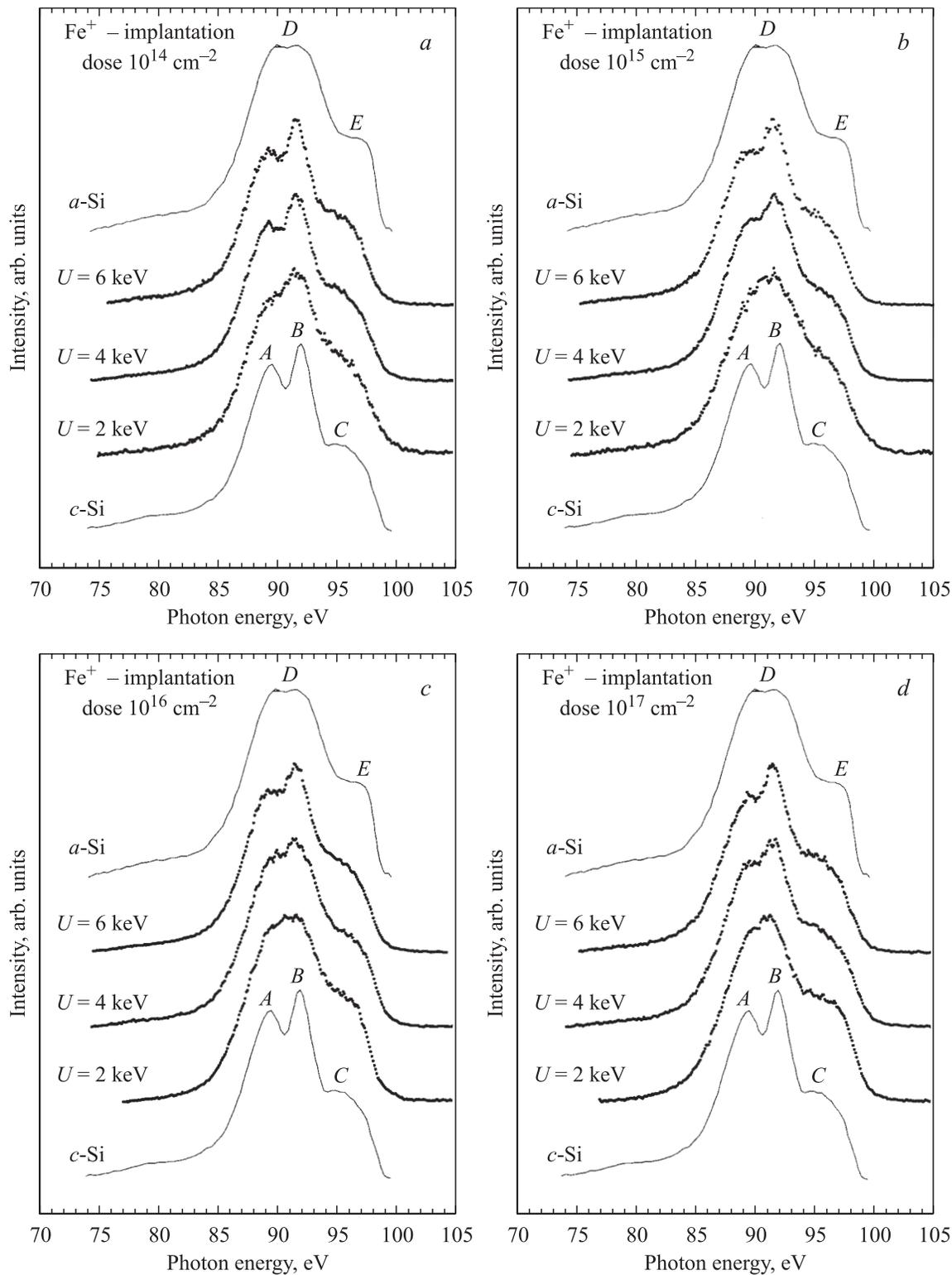
Аналогичная зависимость от дозы облучения и ускоряющего напряжения имеет место и для образцов кремния с проводимостью *n*-типа (рис. 2, *a-d*).



**Рис. 1.** Рентгеновские эмиссионные Si  $L_{2,3}$ -спектры кремния  $p$ -типа, подвергнутого импульсной имплантации ионами железа при дозах  $10^{14}$ – $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , 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-

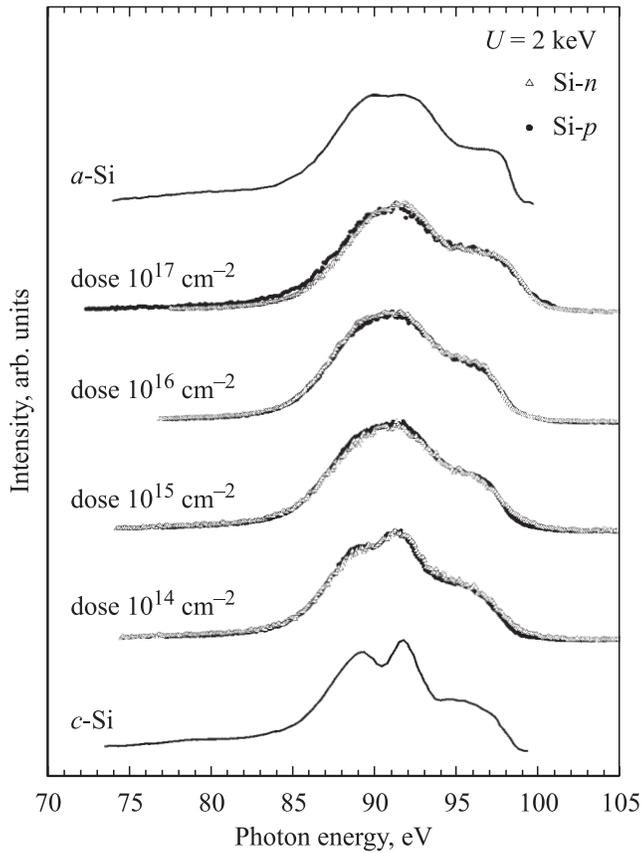
ряющем напряжении и одинаковых дозах имплантации, имеют практически идентичную форму. Следовательно не наблюдается спектральных различий, обусловленных



**Рис. 2.** Рентгеновские эмиссионные Si  $L_{2,3}$ -спектры кремния  $n$ -типа, подвергнутого импульсной имплантации ионами железа при дозах  $10^{14}$ – $10^{17}$  cm<sup>-2</sup>, 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<sup>-2</sup>) форма спектра образца близка к спектру эталона  $c$ -Si: наблюдаются ярко выражен-

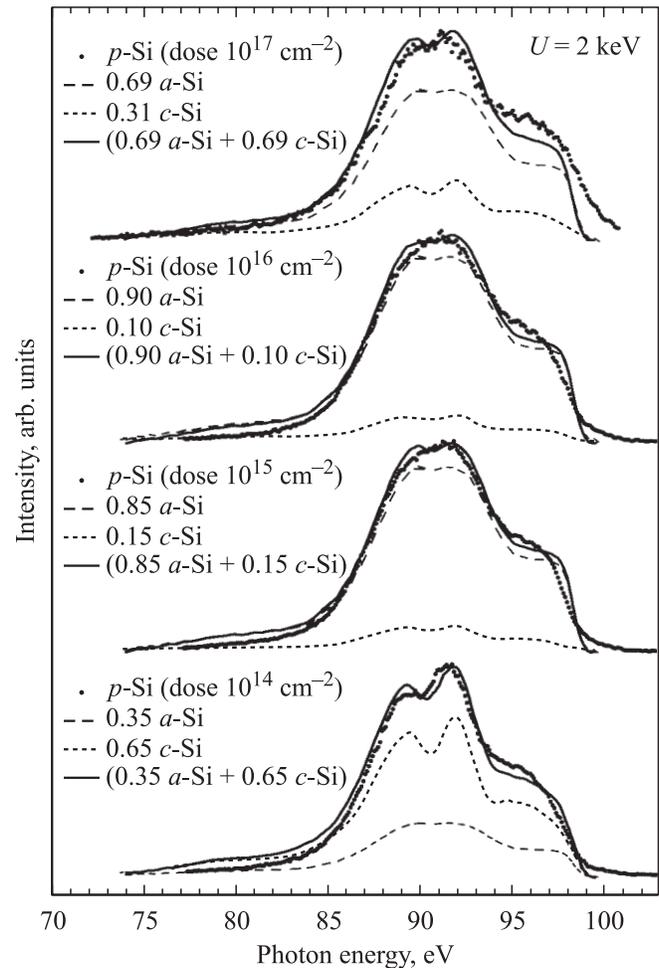


**Рис. 3.** Сравнение рентгеновских эмиссионных Si  $L_{2,3}$ -спектров имплантированного  $Fe^+$ -ионами кремния  $n$ - и  $p$ -типа, зарегистрированных при значении ускоряющего напряжения  $U = 2$  keV. Сплошными линиями показаны спектры эталонов (аморфного  $a$ -Si и кристаллического  $c$ -Si).

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  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  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  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  и  $0.90 \cdot a\text{-Si}$  при  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , что не противоречит общим представлениям о влиянии

процесса ионной имплантации на структуру кристаллических материалов [9]. Однако при максимальных дозах облучения ( $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) наоборот наблюдается некоторое уменьшение концентрации аморфной фазы: до 69% согласно результатам выполненного нами моделирования. Кроме того, в экспериментально полученном спектре (доза имплантации  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) 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  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  происходит разупорядочение кристаллической структуры и аморфизация образца. Увеличение доз облучения до значений  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$



**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  $10^{17} \text{ см}^{-2}$  стимулирована возможным нарушением связей Si–Fe, образовавшихся в процессе имплантации образцов ионами  $\text{Fe}^+$ , 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  $10^{17} \text{ см}^{-2}$  в аморфном слое и на границе раздела кристаллической и аморфной фазы накапливается высокая концентрация примеси Fe. Не исключено, что в результате такого накопления ионы  $\text{Fe}^+$  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  $\text{Fe}^+$ .

## 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  $10^{16} \text{ см}^{-2}$ , концентрация которой растет с увеличением дозы облучения вплоть до  $10^{16} \text{ см}^{-2}$ . При дозе  $10^{17} \text{ см}^{-2}$  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  $\text{Fe}^+$  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).