

© 1998 р. М.Д. Раранський, І.М. Фодчук, О.Г. Гімчинський,
А.В. Євдокименко, З.Т. Святенк*, Д.В. Кадельник**

Чернівецький державний університет ім.Ю.Федьковича, Чернівці

* Інститут металургії і матеріалознавства, Краків, Польща

** ВАТ "Кварц", Чернівці

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ КРЕМНІЮ ПІСЛЯ ІМПЛАНТАЦІЇ ІОНАМИ ФОСФОРУ

Проведені дослідження структурних змін у приповерхневих шарах монокристалічного кремнію в процесі формування прихованих під поверхнею аморфізованих шарів. Встановлено, що імплантація іонів фосфору з енергією 180 кеВ і дозою порядку 10^{15} іон/см² і наступний короткочасний температурний відпал при $T=500^{\circ}\text{C}$ викликають значні структурні зміни в приповерхневих областях. Для структур, сформованих таким чином, характерна наявність значних напруг у напрямку, перпендикулярному границі розділу.

Researches of structural changes in subsurface layers of Si single crystals during formation amorphous layers hidden under the surface are carried out. It is established, that phosphorus ion (with 180 keV energy and dose of the order 10^{15} ion/cm²) implantation and subsequent short-term temperature annealing at $T=500^{\circ}\text{C}$ are caused great structural changes in subsurface areas. The great strains in direction perpendicular to interface are characteristic of structures formed in this way.

У даній роботі об'єктом рентгенодифракційних досліджень є монокристали кремнію після іонної імплантації фосфором. Енергія опромінення – 180 кеВ, доза - $8 \cdot 10^{14}$ іон/см². Опромінення проведене на НВО "КВАРЦ" з використанням установки "Везувій". Всі зразки після фінішної хіміко-механічної обробки мали вигляд плоскопаралельних пластин з орієнтацією робочої поверхні {100} ($\rho \sim 2-2,5$ Ом/см, $t=250$ мкм). Максимальна кутова розорієнтація між входною і кристалографічною (100) площинами в напрямку базового зрізу [110] не перевищувала 50 кут.мін. Для даних пластин характерна наявність згину атомних площин складної форми із значеннями радіуса на окремих ділянках від 200 до 800 м.

Для практичного застосування іонної імплантації дуже важливо мати достатньо точну інформацію про типи дефектів і ступінь аморфізації у кристалі безпосередньо після іонного проникнення при кімнатній температурі, а також після відпалу [1,2]. Тому, для виявлення напруг, що виникають в об'ємі і у приповерхневих шарах кремнію після імплантації і наступного відпалу, були використані різні рентгенівські дифракційні методи. Отримані результати на рис.1-5 демонструють структурні зміни у приповерхневих шарах опромінених кристалів, що супроводжуються утворенням активної гетерограниці. Вона вносить значні напруги у приповерхневі шари кристалу. Обумовлено це тим, що під час

іонної імплантації, у приповерхневих шарах кристалу утворюються термодинамічно нерівноважні структурні недосконалості різного типу [1-4]. При даних енергії та дозі іонів зростає ймовірність утворення дефектів у наступній послідовності: атоми в міжвузольних положеннях, вакансії, пари Френкеля, комплекси та скупчення вакансій і міжвузольних атомів, дислокаційні петлі, розупорядковані області, аморфізовані шари. Якісні топографічні результати (рис.1) доповнюють кількісні, одержані із залежностей напівширин кривих гойдання (рис.3) та розподілів інтенсивності $I_R(x)$ по основі палатки Бормана (рис.4). Аналіз отриманих даних від неопроміненої і опроміненої половин пластини дає таку картину: починаючи з $\Lambda=1$ мкм в опроміненій половині поступово збільшується напівширина кривої гойдання (в середньому на 15-20%), а при $\Lambda \sim 0,5$ мкм дифракційне відбивання подавлюється повністю. На "хвостах" кривих гойдання з'являється значне дифузне розсіяння. В цілому зростає інтегральна відбиваюча здатність кристалу. Величина максимальної інтенсивності відбивання у точному положенні дифракції зменшується в середньому на 10-15% (рис.3). Така поведінка названих параметрів структурної досконалості свідчить про виникнення у поверхневих шарах як локальних, так і протяжних полів деформацій, що є наслідком пошкодження приповерхневих шарів у процесі іонної імплантації.

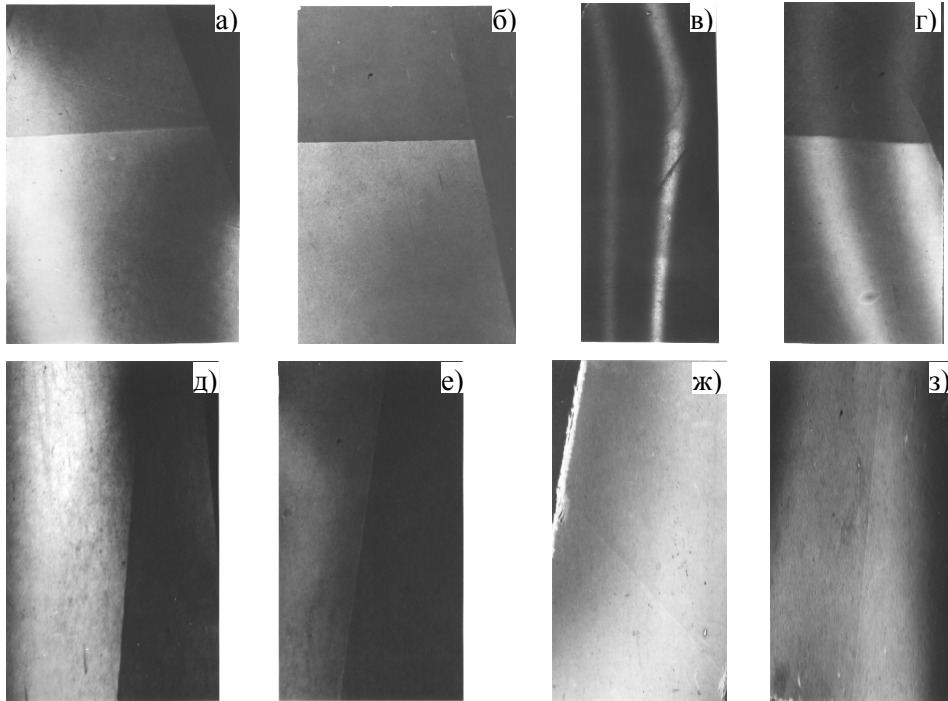


Рис.1. Рентгенівські топографи, отримані в косесиметричній схемі до відпалу (а; б), після відпалу (в-з): $\Lambda=0,74$ мкм (а), $\Lambda=0,5$ мкм (б), $\Lambda=0,65$ мкм (в), $\Lambda=0,44$ мкм (г). Кристал №2 (в,г), №3 (д, е); №4 (ж, з). Вхідна поверхня (001). Відбивання (331) $\text{CoK}\alpha$. $\times 10$.

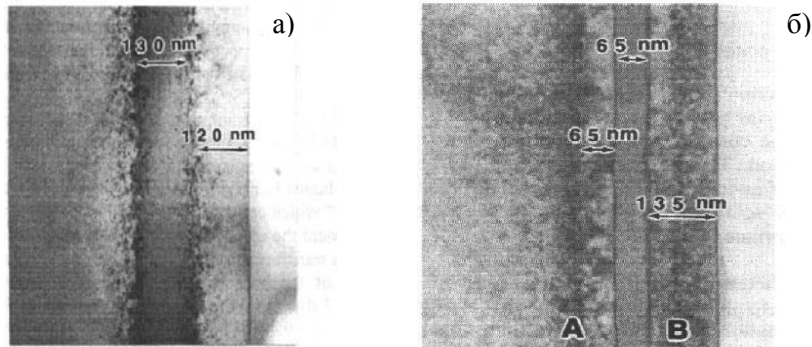


Рис.2. Високороздільна електронно-растрова мікроскопія [3]. Зображення границь розділу поверхневий кристалічний шар – аморфізований шар – матриця до відпалу (а), після відпалу $t_B=6$ хв. (б).

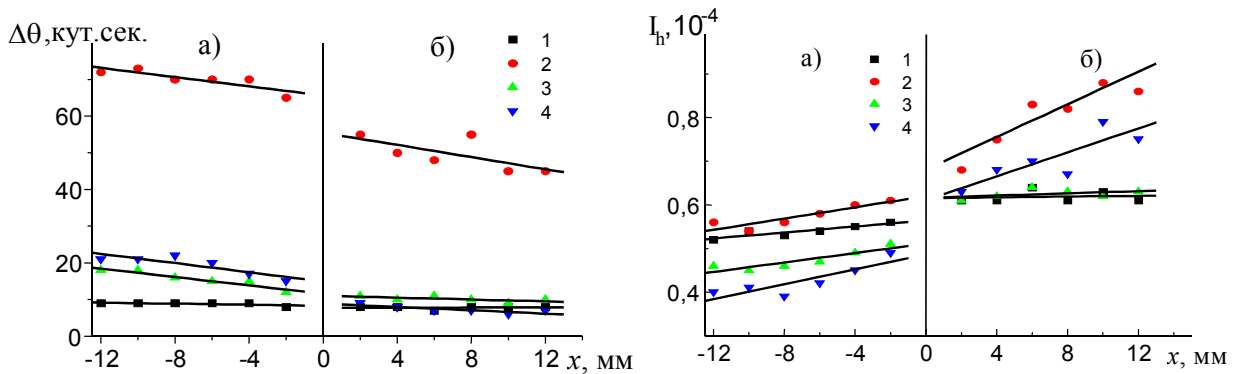


Рис.3. Залежності напівширин кривих гойдання та значень максимальної інтенсивності в точному положенні відбивання для кристалів №1-№4 від відстані до границі розділу опроміненої (а) і неопроміненої частин (б) поверхні. Симетричне відбивання (400) $\text{CuK}\alpha$. Схема ДКС - (n, -n).

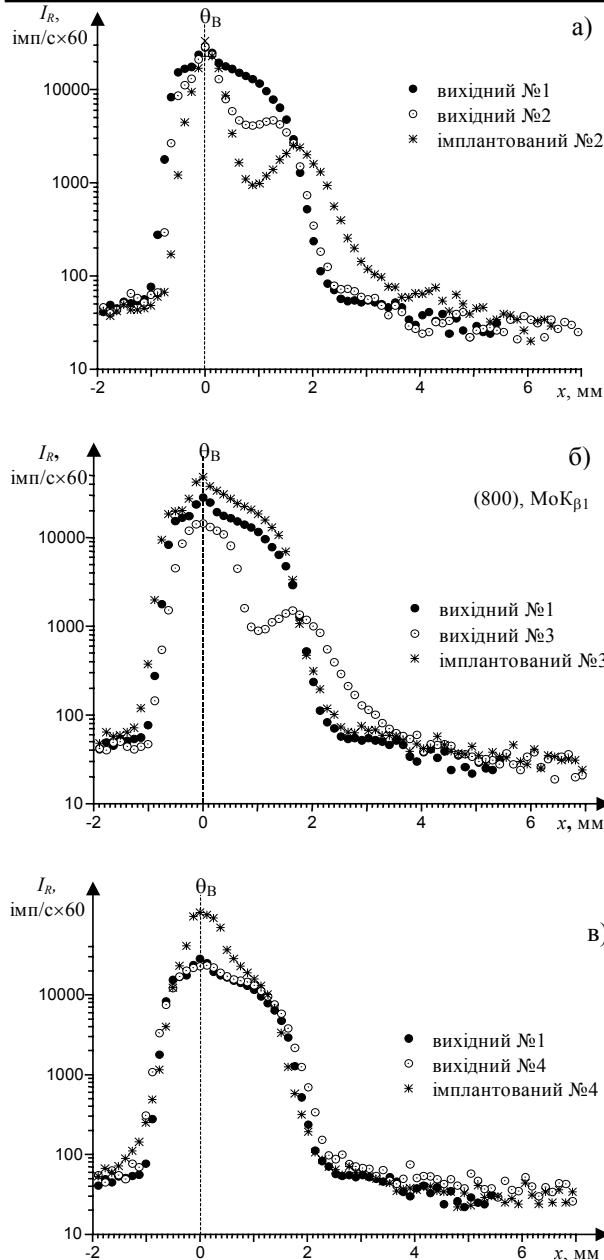


Рис.4. Профілі просторового розподілу інтегральної інтенсивності $I_R(x)$ після відпалу $t_B=6$ хв. (а), $t_B=15$ хв. (б), $t_B=30$ хв. (в).

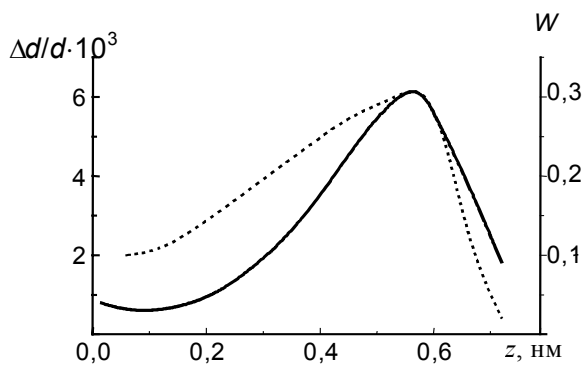


Рис.5. Відтворені профілі розподілу деформацій - пунктирна лінія та порушень - суцільна крива.

Для кількісного аналізу кривих гойдання використано метод, що базується на Фур'є-аналізі [4]. Це дозволило обчислити ефективну товщину порушеного шару $L_{\text{еф}}$, величини середньої деформації кристалічної ґратки $\bar{\varepsilon} = (\Delta d / d)$ і середньоквадратичної деформації. При імплантаційному формуванні аморфних шарів, схованих під поверхнею, ефективна глибина локалізації значних пошкоджень знаходиться в границях від 0,5 до 0,6 мкм. Це майже в два рази перевищує довжину вільного пробігу іонів фосфору при таких енергіях і дозах. Область пружних деформацій простирається на глибину до 1,1-1,5 мкм.

Максимальна величина деформації деформованого шару становить $\sim 3,6 \cdot 10^{-3}$. Радіаційні дефекти в перехідній кристалічній області, що лежить під аморфізованим шаром, обумовлюють появу в ній позитивних деформацій ґратки з величиною $\varepsilon \sim 3 \div 5 \cdot 10^{-4}$. Товщина аморфізованого шару становить $\sim 0,3$ мкм, а товщина перехідного шару між аморфною областю і кристалом $\sim 0,2-0,4$ мкм. Величина фактора Дебая-Валера L для відбивань (400) і (800) MoK_α змінюється в межах від $5,4 \cdot 10^{-2}$ до $1,1 \cdot 10^{-1}$, параметр дифузних втрат μ_d - від 2,8 до 5,7. Це еквівалентно наявності кластерних утворень розмірами порядку $R=10^{-6}$ см при концентрації дислокаційних петель $C_L \sim 10^{12} \div 10^{13} \text{см}^{-2}$.

Після іонного бомбардування поверхневі шари кристалу знаходяться в структурно метастабільному стані. Тому для переведення домішки фосфору в більш стійкий стан проводився пост-імплантаційний відпал при $T=500^\circ\text{C}$.

Рентгенодифракційні дослідження впливу тривалості відпалу на границі розділу поверхня - імплантований шар - матриця свідчать про наступне. Структурна релаксація в схованому під поверхнею шарі приводить до мезоскопічної неоднорідності розподілу напруг, і як наслідок, до локального збільшення внутрішніх напруг. При цьому спостерігається істотна відмінність у розподілах напруг нормально і паралельно до гетерограниці.

У відпалених приповерхневих шарах кремнію виявлені значні напруги в напрямку, перпендикулярному границі розділу, величина яких змінюється від $\varepsilon \sim 3,1 \cdot 10^{-3}$ при часі відпалу $t_B=6$ хв до $\varepsilon \sim 6 \cdot 10^{-3}$ при $t_B=30$ хв. Значення фактора Дебая-Валера L зростає від $1,67 \cdot 10^{-2}$ до $4,6 \cdot 10^{-2}$ для відбивання (400) MoK_α . Спостерігається тенденція до збільшення розміру дислокаційних петель і зменшення їх густини із зростанням часу відпалу: при $t_B=6$ хв - $C_L=1,5 \cdot 10^{11} \text{см}^{-2}$, $R=20$ нм і при $t_B=30$ хв - $C_L=1,5 \cdot 10^{10} \text{см}^{-2}$, $R=50$ нм.

Зазначимо, що при $R=10^{-4}$ см $C_L=10^3 \div 10^4$ см $^{-2}$.

Слід звернути увагу на значний вплив пружних деформацій на формування кривих гойдання і просторових розподілів інтенсивності. Такий вплив можна пояснити, припускаючи, що процес перебудови дефектів не атомарний, а колективний, тобто одночасно в акті перебудови бере участь достатньо велике число елементарних дефектів і атомів кристалу. Завдяки цьому процес структурної перебудови поширюється на значні відстані від границі розділу $\sim 1,3-1,5$ мкм. Дійсно, якщо тривалість процесу відпау кластера менша, ніж час, на протязі якого встигає відбутись деформаційний відгук кристалу на перебудову кожного дефекту в середині кластера, то це може стимулювати розпад мілких кластерів з наступною коагуляцією точкових дефектів в більш крупні кластери [3].

Статичні пружні напруги можуть суттєвим чином впливати на швидкість процесу структурної перебудови дефектів в кремнії. Їх роль проявляється в процесі формування залишкової дефектності імплантованого шару під час опромінення в місцях просторової неоднорідності механічних напруг в кристалі. Саме в цих областях на топограмах спостерігаються найбільше спотворення і розмиття дифракційних рефлексів, зростання напівширини кривої гойдання, трансформація форми просторових розподілів інтенсивності і значний приріст дифузного фону (рис.4).

На основі розробленої методики в рамках кінематичної теорії розсіяння рентгенівських променів проведено комп'ютерні моделювання розподілу деформацій, які виникають при іонній імплантації. По заданому розподілу деформацій розрахована крива гойдання рентгенівських променів, яка порівнюється з експериментальною кривою гойдання [8]. Шляхом функціонального задання профілю деформацій і порушень та оптимізації їх параметрів проводиться комп'ютерне моделювання експериментальних і теоретичних кривих гойдання до отримання задовільного їх співпадання.

Розподіл пружних деформацій $\Delta d(z)/d$ і порушень $W(z)$ задається у вигляді

$$\frac{\Delta d(z)}{d} = \begin{cases} x_2 \cdot \exp \left[-\left(\frac{z-x_1}{2x_3} \right)^2 \right] & \text{при } \frac{\Delta d}{d} > x_5, \text{ і } z \leq x_1 \\ x_5 & \text{при } \frac{\Delta d}{d} \leq x_5 \text{ і } z \leq x_1 \\ x_2 \cdot \exp \left[-\left(\frac{z-x_1}{2x_4} \right)^2 \right] & \text{при } z > x_1 \end{cases} \quad (1)$$

$$W(z) = \begin{cases} x_7 \cdot \exp \left[-\left(\frac{z-x_1}{2x_4} \right)^2 \right] & \text{при } z > x_{10} \\ x_{10} & \text{при } W \leq x_{10} \text{ і } z \leq x_6 \\ x_7 \cdot \exp \left[-\left(\frac{z-x_6}{2x_3} \right)^2 \right] & \text{при } z > x_6 \end{cases} \quad (2)$$

Всі параметри у співвідношеннях (1) і (2), за виключенням x_2, x_5, x_7, x_{10} , задані через екстинкційну довжину Λ . Відзначимо, що у косонесиметричному випадку дифракції, на відміну від звичайного, екстинкційна довжина може змінюватись плавно більше ніж на два порядки, тобто, може значно перевищувати або бути співрозмірною з ефективною довжиною зміни деформацій в приповерхневих шарах [5-8].

Експериментальні криві гойдання отримувались на двокристальному спектрометрі в косонесиметричній схемі дифракції з використанням (331) $\text{CoK}\alpha$ -випромінювання. В цілому, відтворений профіль деформацій і порушень (рис.5) в Si, імплантованому P^+ , не є симетричним. Спостерігається задовільне співпадання теоретичних і експериментальних кривих гойдання - максимальна розбіжність не перевищує 10%.

Таким чином, комбіноване використання топографічних і дифрактометричних методів дає можливість досліджувати структурні зміни і розподіли напруг, що виникають при цьому в приповерхневих шарах монокристалічного кремнію при формуванні з допомогою іонної імплантації прихованих границь розділу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kuzniki Z.T. L-H Interface Improvement for Ultra High Efficiency Si Solar Cells // J.Appl. Phys. - 1993. - 74. - P.2058-2063.
2. Кузницький З.Т. Улучшение ИК-характеристик монокристаллического кремния при имплантации // Неорган. материалы. - 1997. - 33, №2. - С.142-146.
3. Руссел У., Руге Х. Ионная имплантация. - М.: Наука, 1983.
4. Степанов С.А., Кондрашкина Е.А., Чузо А.Н. Усовершенствованный метод интегральных характеристик для рентгенодифракционного анализа поверхностных слоев монокристаллов // Поверхность. - 1988. - №9. - С.112-118.
5. Фодчук И.М., Раранский А.М., Евдокименко А.В. Новые возможности рентгенодифракционных методов при исследовании структурного совершенства кристаллических соединений A^3B^5 и A^2B^6 // Неорган. материалы. - 1995. - 31, №10. - С.1669-1672.
6. Fodchuk I.M., Raransky A.M., Evdokimenko A.V. X-Ray Diffraction Optics of the Submicron Surface Layers // Proc.SPIE. Bellingham. - 1995. - 2647. - P.145.
7. Фодчук И.М., Евдокименко А.В., Гультай Л.Л. Дослідження структурних змін в приповерхневих шарах кремнію, імплантованого іонами фосфору // Науковий вісник ЧДУ. Вип. 30: Фізика. - Чернівці: ЧДУ, 1998. - С.98-103.