

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

541.132

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ**В. С. Василев**

Имплантация ионов и родственные ей процессы осаждения и распыления. — Неравновесность и метастабильность ионно-имплантированных структур. — Аморфные твердые тела, создаваемые имплантацией ионов, и планарные структуры, их включающие. — Рекристаллизация слоев, легированных или (и) амортизированных имплантацией ионов. — Анализ состава и свойств ионно-имплантированных планарных структур. — Метод анализа спектров фото- и катодолюминесценции ионно-имплантированных слоев. — Оптическая методика изучения приповерхностных слоев ионно-имплантированных структур. — Емкостная спектроскопия энергетических уровней. — О пределах применимости ионной имплантации как метода управления свойствами полупроводников и других твердых тел.

1. ВВЕДЕНИЕ

Ионная имплантация (ИИ), т. е. внедрение ускоренных ионов в твердые тела с целью управления их свойствами, была применена в конце 40-х годов В. М. Гусевым и М. И. Гусевой в Институте атомной энергии, ныне носящем имя И. В. Курчатова, для создания изотопных мишеней. О применении ионной бомбардировки для улучшения характеристик точечно-контактных диодов на германии в 1952 г. сообщил Р. С. Оль ¹. В 50-х и начале 60-х гг. М. М. Бредов, А. Р. Регель и Р. Ф. Комарова ², а также В. М. Гусев, М. И. Гусева, В. В. Титов и В. И. Куринный ^{3,4} провели ряд экспериментов, в ходе которых были выяснены возможности управления свойствами полупроводников и создания р — n-переходов методом ИИ. В 1954 г. Шокли предложил метод ИИ как средство управления свойствами полупроводников и запатентовал его в США ⁵. За последнее десятилетие этот метод получил широкое распространение в микроэлектронике и в технологии металлорежущих инструментов. В микроэлектронике, по мнению ведущих специалистов, ИИ и родственные, естественно дополняющие ее методики, такие, как осаждение тонких пленок из плазмы и импульсная локальная термообработка *) ⁶, в ближайшее время станут основными в производстве планарных устройств главных типов и приведут к коренному перевооружению электронной промышленности технически развитых стран **).

*) Очень часто используется термин «лазерный отжиг»; см. далее в разделе 5.

**) Недавно изданная в русском переводе книга Рисселя и Руте «Ионная имплантация» ³¹ содержит подробное описание применяемой техники и наиболее часто употребляемых в микроэлектронике методов анализа имплантированных структур на основе кремния.

В связи со сказанным возникает вопрос: что же остается на долю физиков и не перешел ли «центр тяжести» проблемы в область технологии.

С точки зрения автора, число интересных направлений и нерешенных задач велико и возрастает, а не сокращается.

Я постараюсь обратить внимание читателей на особенность процесса ИИ и физических свойств имплантированных твердых тел (в основном — неметаллических), требующих дальнейшего теоретического анализа и экспериментального изучения, и затем, в заключительной части, приведу краткие оценки пределов применимости метода ИИ к неметаллическим твердым телам.

2. ИМПЛАНТАЦИЯ ИОНОВ И РОДСТВЕННЫЕ ЕЙ ПРОЦЕССЫ ОСАЖДЕНИЯ И РАСПЫЛЕНИЯ

В зависимости от массы и энергии падающих на твердое тело ионов, помимо собственно ионной имплантации, т. е. внедрения ионов на глубины, существенно превышающие межузатомные расстояния, обязательно проходят сопутствующие процессы, указанные на схеме рис. 1⁷, которые могут,

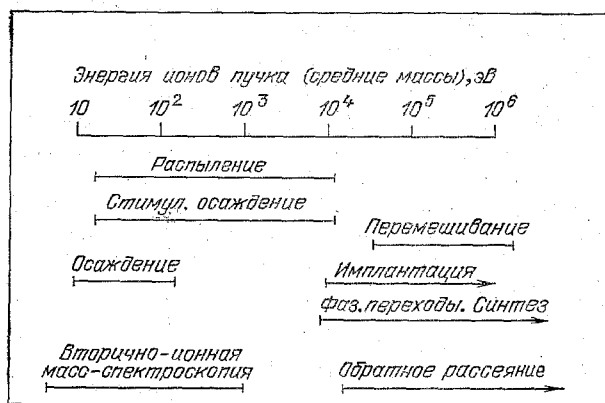


Рис. 1. Области энергий ионов средних масс, в которых имеет место ионная имплантация, распыление мишени и ионное осаждение, часто сопровождаемое стимулированным синтезом новой фазы.

Показаны также области энергий, в которых удобно использовать метод вторично-ионной эмиссии (SIMS) и обратного рассеяния (RBS). В последнем случае применяют легкие ионы H^+ или He^+ . Дополнительные сведения см. в ⁴, ⁶, ¹³, ²⁶

в определенных условиях, доминировать. На рис. 1 отображены, чисто качественно, области энергий, характерные для отдельных процессов.

В настоящее время, как правило, результаты ионной бомбардировки твердых тел в «смешанных» условиях, т. е. за исключением случая, когда пробег ионов очень велик и распыление мишени с поверхности несущественно, поддаются лишь качественной интерпретации. Процесс распыления поверхностей твердых тел, который детально изучают в СССР и других странах, давно и успешно применяется в практике. В самое последнее время вновь возрос интерес к «особым случаям»: распыление под действием фотонов в области лучей Рентгена, под действием электронов не очень больших энергий (десятки — сотни кэВ). Причина состоит в близком родстве этих процессов с процессами образования радиационных дефектов в объеме твердых тел, приводящими к изменениям их энергетического спектра и других свойств, а на практике — к «деградации» полупроводниковых и других твердотельных устройств ⁸.

Процесс «ионного осаждения» обратен распылению. Его неоднократно наблюдали и изучают экспериментально; существуют интересные качест-

венные модели, позволяющие, в определенной мере, судить о физических процессах роста метастабильных структур (пленок) из пучка ионов небольших (10—1000 эВ) энергий на тех или иных подложках. Одним из интересных примеров представляются «алмазоподобные» углеродные пленки, которые интенсивно изучают в СССР и других странах в последнее время⁹.

3. НЕРАВНОВЕСНОСТЬ И МЕТАСТАБИЛЬНОСТЬ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННЫХ СТРУКТУР

Наиболее важной особенностью твердых тел, подвергнутых ионной имплантации, несомненно, представляется их неравновесное (метастабильное) состояние. Это обстоятельство стало очевидным уже в начале 60-х годов. Действительно, за очень короткий промежуток времени от момента проникновения ускоренного иона в твердое тело до его полного торможения (остановки), перед которым ион захватывает электроны и движется далее, претерпевая упругие взаимодействия с атомами мишени, вся кинетическая энергия иона переходит в энергию возбуждения электронной «подсистемы», энергию тепловых колебаний и, в случае фазовых переходов, — в энергию, необходимую для их осуществления. Как видно даже из предельно краткого перечисления возможных процессов, необходима трудная и сложная работа для описания имеющихся экспериментальных данных и, в еще большей мере, для предсказания вероятных результатов будущих исследований.

Однако ожидаемые результаты, как мне кажется, оправдывают трудности, которые предстоит преодолеть на пути решения *новой проблемы* создания устойчивых в обычных «рабочих условиях» (например, 200—700 К) твердотельных структур для микроэлектроники и оптоэлектроники, которые невозможно создать, используя традиционные методы, например термическую диффузию легирующих примесей с поверхности в объем. Поучительный пример состоит в том, что почти все металлические сплавы, используемые в наши дни, представляют собою неравновесные (термически обработанные или, выражаясь старинным русским языком, закаленные) металлы, которые, будучи не закаленными, не могли бы выполнять свои функции. Следует ожидать того, что уже в ближайшие десятилетия твердотельная электроника в своем развитии будет часто опираться на возможности, существенно превосходящие то, на что можно было рассчитывать совсем недавно, опираясь на изученные в то время свойства твердых тел (в первую очередь полупроводников) в их равновесном состоянии.

4. АМОРФНЫЕ ТВЕРДЫЕ ТЕЛА, СОЗДАВАЕМЫЕ ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ, И ПЛАНАРНЫЕ СТРУКТУРЫ, ИХ ВКЛЮЧАЮЩИЕ

Начиная с работ Парсонса в Англии и Павлова и его коллег в СССР^{10,11}, было показано, что ионная имплантация представляет собою наиболее чистый способ осуществления фазового перехода кристалла в аморфное состояние. В настоящее время существует множество экспериментальных работ, в которых доказано, что имплантация ионов «родного» сорта (например, Si⁺ в Si) и чужеродных ионов в определенных условиях, прежде всего при достаточно большой дозе (интегральном потоке), приводит к исчезновению дальнего порядка, т. е. трансляционной симметрии, и переходу кристалла в аморфное состояние.

Аморфные и стеклообразные полупроводники, а в последние годы и аморфные металлы стали объектом серьезных фундаментальных исследований и практического применения¹². Ионная имплантация не может быть отнесена к наиболее «дешевым», т. е. наиболее экономически выгодным способам для создания аморфных веществ. Однако вследствие чистоты ионных пучков, легко достигаемой путем сепарации по массам, возможности управления дозой (интегральным потоком) и глубиной проникновения ионов, переводя-

щих кристалл в аморфное состояние, а также идеальной воспроизводимости условий эксперимента, на стадиях развития исследований аморфных твердых тел, в которых требуется предельная ясность понимания проходящих процессов, ионная имплантация как метод остается непревзойденной. Важно отметить, что количественная теория аморфизации твердых кристаллических тел в результате ИИ пока не создана, а многочисленные экспериментальные данные интерпретируют с помощью лишь частично обоснованных рабочих гипотез. Методы обнаружения имплантированных слоев в аморфной фазе, основанные на анализе дифракционных картин или данных анализа оптических спектров отражения, далеко не просты и требуют серьезных затрат труда и времени.

5. РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СЛОЕВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИЛИ (И) АМОРФИЗИРОВАННЫХ ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ

Как было указано выше, вообще говоря, все имплантированные ионами твердые тела представляют собою термодинамически неравновесные системы, где, как это всегда бывает в результате радиационного воздействия, запасена потенциальная энергия, которая может переходить в энергию тепловых колебаний при переходе системы в новое состояние, более близкое к равновесному.

На первой стадии развития исследований и применений ИИ, когда было установлено, что число смещенных из узлов атомов обычно в сотни раз превосходит число внедренных в состоянии ионов атомов примеси, как правило, стараясь устранить радиационные нарушения и достигнуть максимальной электрической эффективности внедренных примесей, после имплантации проводили длительный отжиг в печи при температуре, которая соответствует распаду комплексов и интенсивной миграции точечных дефектов (для кремния — не ниже 600 °C).

Впоследствии в результате исследований советских физиков в Казани и Новосибирске⁶ было показано, что кратковременное локальное воздействие интенсивными световыми пучками приводит к совокупности процессов, в ходе которых ионнолегированный полупроводник, или другое твердое тело, может быть переведено не в термически равновесное, но в новое метастабильное состояние. Специалистам хорошо известно, что этим методом, вначале названным его авторами «лазерным отжигом», удастся во многих случаях создавать в полупроводниках «сверхлегированные» области, в которых концентрация эффективных доноров или акцепторов в десятки раз выше равновесной. Несмотря на свою метастабильность, создаваемые этим методом импульсного воздействия полупроводниковые и иные структуры часто достаточно устойчивы в необходимом интервале температур и должны стать основой для создания новых приборов. Природа физических процессов при импульсном локальном отжиге имплантированных систем не выяснена окончательно и до настоящего времени вызывает постановку все новых исследований и горячие дискуссии, связанные с трудностями в теоретической интерпретации. На всех последних конференциях по физике полупроводников доклады на рассматриваемую тему вызвали неослабевающий интерес. Из совокупности современных данных следует, что в большинстве надежно изученных случаев процессы перехода от максимально неравновесного исходного состояния к последующим инициируются тепловым (или квазитепловым) возбуждением атомов твердого тела.

Возбуждение электронной подсистемы твердого тела, играющее столь важную роль в широкозонных веществах с преобладанием ионной связи, в случае полупроводников (при импульсном отжиге) не относится к факторам первого порядка.

Однако именно электронная подсистема, по-видимому, существенно влияет на такие процессы, как радиационно-стимулированная диффузия

и медленные изменения, столь часто проявляющиеся на практике в деградации полупроводниковых и других твердотельных устройств⁸. Изучение структурных и иных изменений в слоистых системах, полученных методом ИИ или родственными методами (например, осаждением из плазмы в тлеющем разряде), в результате импульсного или длительного возбуждения их ионизирующими излучениями (свет, быстрые электроны), в том числе жесткими (гамма-лучи), крайне необходимо для определения пределов применимости импульсного отжига для практических целей.

Что же представляют собою имплантированные полупроводниковые и другие твердотельные структуры? Для ответа на этот вопрос, как правило, необходимы экспериментальные данные, получаемые как достаточно привычными приемами «метрики» и анализа полупроводников, так и методами, которые еще предстоит развивать.

6. АНАЛИЗ СОСТАВА И СВОЙСТВ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ПЛАНАРНЫХ СТРУКТУР

а) Методы, основанные на контролируемом удалении тонких слоев с поверхности

Среди этих методов можно выделить распыление пучками ионов с энергиями в области нескольких кэВ, а также излучением лазеров, который часто называют «методом вторично-ионной эмиссии», или SIMS. Распыляемое

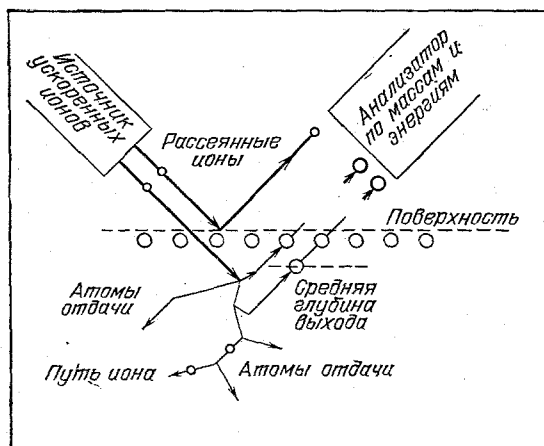


Рис. 2. Основные процессы, имеющие место при бомбардировке твердого тела ионами с энергией в несколько кэВ¹³

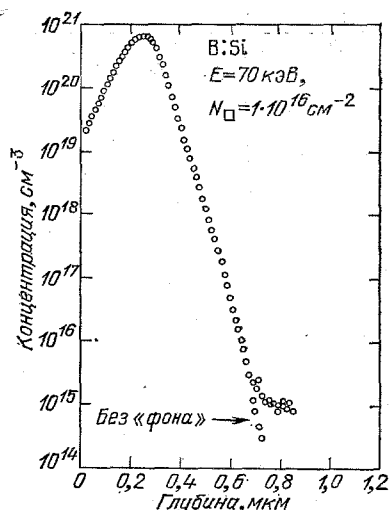


Рис. 3. Профиль распределения атомов В, имплантированных в кремний, определенный методом SIMS²⁶

вещество выходит в вакуум в сильно возбужденном состоянии: в распыленном веществе присутствуют атомы и молекулы материала подложки, как в ионизированном, так и в нейтральном состоянии; в нем также содержатся атомы и ионы бомбардирующего вещества и продукты химических реакций, происходящих вследствие каталитического действия распыляемой поверхности. Простая схема происходящих процессов показана на рис. 2, где умышленно не изображена вторично-электронная эмиссия и эмиссия фотонов, которые, вообще говоря, также можно использовать для аналитических целей. Выход вторичных ионов в процессе распыления, т. е. отношение числа

вторичных частиц к числу бомбардирующих, в обычных условиях, например при нормальном падении ионов Ar^+ 10 кэВ на кремний, близок к единице. Таким образом, данные о профиле распределения примесей в Si на глубине 1 мкм при числе атомов Si в $5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ могут быть получены по спектрам вторично-ионной эмиссии примерно за час при плотности ионного тока $\approx 100 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$. Распыляемое пятно на изучаемой поверхности обычно имеет диаметр около 100 мкм, и для калибровки масштаба глубина — время глубины кратера измеряют непосредственно. На рис. 3 приведен экспериментально определенный профиль распределения имплантированного бора в Si. Для примесей в кристаллическом кремнии, по современным данным, нижние пре-

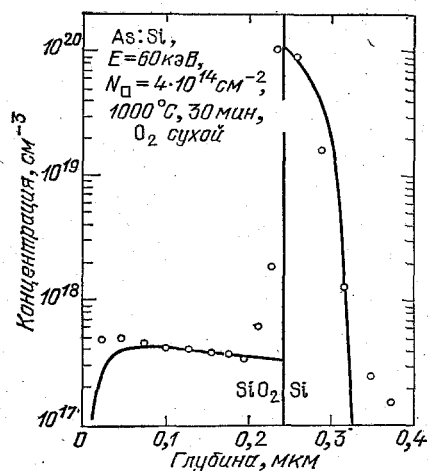


Рис. 4. Профиль распределения As вблизи границы раздела SiO_2 — Si после имплантации As в Si и окисления²⁹

делы обнаружения практически важных примесей близки к следующим значениям: 10^{13} см^{-3} (B); 10^{15} см^{-3} (As, C, P); 10^{17} см^{-3} (O, N); $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (H).

Основное осложнение, с которым приходится иметь дело, используя метод SIMS, обусловлено зависимостью относительного выхода ионов примесей от состава «матрицы», т. е. слоя основного вещества, в котором «растворена» примесь. Выход ионов сильно зависит от наличия неконтролируемых примесей, состава приповерхностных слоев и от внутренних электрических полей. Поэтому, в отличие от простого случая, изображенного на рис. 3, при анализе данных, относящихся к сложным многослойным структурам, возможны значительные ошибки. Трудности, обусловленные указанными причинами, возникают и при анализе полупроводников переменного по глубине состава (например, гетеропереходов в сис-

теме Ga — As — Al). При очень больших концентрациях примеси выход ионов может зависеть от концентрации, что также необходимо учитывать во избежание ошибок.

Состав нейтральной компоненты пучка распыляемых с поверхности частиц в меньшей степени зависит от указанных выше факторов, в связи с чем в последнее время была развита техника анализа, в которой используется последующая ионизация и масс-анализ состава пучка, который вначале был нейтральным.

б) Нейтронно-активационная методика

Этот метод, хорошо известный специалистам и широко применяемый во многих областях, представляет определенный интерес для частных случаев, когда облучение нейтронами приводит к возникновению радиоактивных изотопов имплантированной примеси. После облучения, с поверхности имплантированной структуры с помощью химического травления удаляют ступеньками тонкие одинаковые слои и регистрируют обычными методами присутствие радиоизотопа в растворе. В качестве примера на рис. 4 приведен профиль распределения мышьяка вблизи границы раздела SiO_2 — Si после имплантации ионов As^+ в Si и окисления при условиях, указанных на рисунке. По существу дела, метод очень близок к вторично-ионной спектроскопии, но может применяться лишь в должным образом оборудованной лаборатории.

в) Анализ вновь образованной поверхности

После удаления слоя вещества путем распыления открывается новая поверхность, свойства которой также могут быть источником информации о профиле распределения имплантированной примеси. Среди возможных методов анализа в первую очередь заслуживают внимания так называемые электронно-спектроскопические. Эмиссия анализируемых по энергиям электронов индуцируется облучением фотонами достаточно высокой энергии или возбуждением электронным пучком (оже-электронная спектроскопия). Кроме того возможен анализ по энергиям рассеянных поверхностью ионов небольшой энергии или эмиссии фотонов при возбуждении атомов поверхности. За исключением оже-спектроскопии, упомянутые методы пока не получили широкого распространения. Метод Оже-спектроскопии дополняет метод

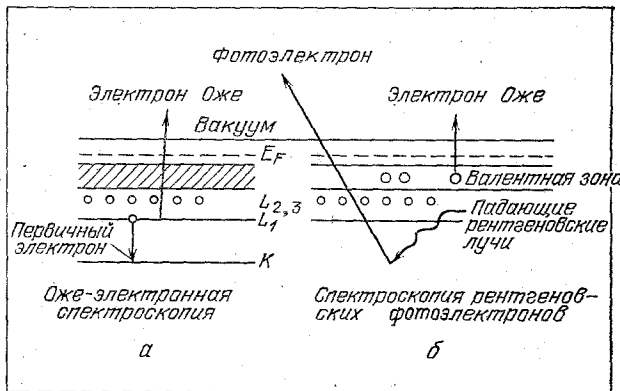


Рис. 5. Схема основных процессов, используемых при анализе поверхностей методики оже-спектроскопии и фотоэлектронной спектроскопии³⁰

SIMS вследствие того, что, в особенности при высокой концентрации имплантированной примеси, он почти не зависит от влияния «матрицы»; при этом чувствительность его, однако, существенно ниже, чем метода SIMS. Оже-спектроскопия часто может быть применена в вакуумной установке, в основном предназначенной для анализа по методу SIMS или в сканирующем электронном микроскопе.

Устройство для оже-спектроскопии состоит из электронной пушки для бомбардировки образца остро сфокусированным электронным пучком с энергией в несколько кэВ, что достаточно для удаления электронов с одной из внутренних электронных оболочек атомов мишени. Образовавшаяся глубокая вакансия заполняется путем электронного перехода от внешней оболочки. Энергия, освобождаемая при этом переходе, уходит в виде кванта рентгеновского излучения (что также может быть использовано для анализа) или передается другому электрону внешней оболочки в названном, по имени французского физика Пьера Оже, процессе Оже. Этот процесс преобладает при возбуждении атомов легких элементов. Энергия электронов Оже, как и энергия рентгеновских квантов, характеризует элемент, атомы которого подвергнуты возбуждению. Средний свободный пробег электронов Оже обычно не превышает 1 нм, что делает метод очень чувствительным к составу атомов на поверхности, в сравнении с анализом рентгеновского излучения, когда кванты выходят с глубин до 1 мкм. Измеряя зависимость интенсивности потока испускаемых оже-электронов от их энергии с помощью анализатора удается получить данные о составе поверхностного слоя. На рис. 5 показаны основные процессы, используемые при анализе поверхностей методами оже-спектроскопии и фотоэлектронной спектроскопии.

Следует иметь в виду, сравнивая результаты анализа методом SIMS и оже-спектроскопии, что в первом случае данные относятся к составу ионного пучка, распыляемого поверхностью, а во втором — к составу самой поверхности. По-видимому, метод оже-спектроскопии более надежен для получения количественных данных.

г) Неразрушающие методы анализа

В большинстве случаев желательно, чтобы изменения свойств образца в результате измерений его свойств были минимальными. Среди методов определения профилей распределения имплантированных примесей неразрушающими обычно считают два метода:

а) Образец возбуждают, воздействуя на него глубоко проникающей радиацией, и о наличии примеси судят по данным о выходящей радиации (фотоны, частицы).

б) Используют возбуждающую радиацию, проникающую на вполне определенную глубину, изменяя которую, судят о профиле.

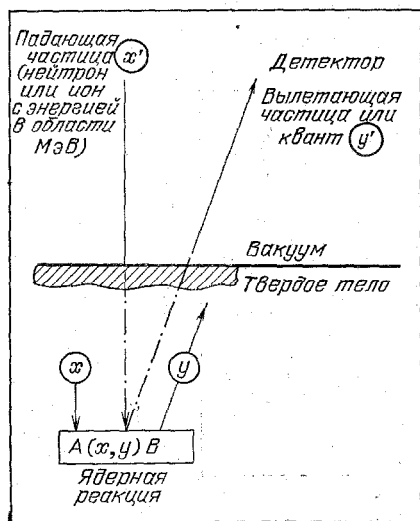


Рис. 6. Схема эксперимента по определению профиля распределения внедренной примеси методом ядерных реакций¹³

реакцию. Энергия продуктов реакции лежит обычно в области миллионов электрон-вольт.

Особенный интерес представляют ядерные реакции, сопровождаемые испусканием тяжелых продуктов: протонов или альфа-частиц, в связи с тем, что они обычно имеют достаточную энергию для выхода в вакуум и, кроме того, благодаря ионизационным потерям они теряют вполне определенную долю исходной кинетической энергии. Поэтому, используя спектрометрический детектор с хорошим разрешением, можно определить глубину, на которой произошла ядерная реакция. Схема эксперимента по определению профиля распределения примеси методом ядерных реакций показана на рис. 6.

2) Метод анализа спектра обратного рассеяния заряженных частиц *)

Упругое рассеяние быстрых заряженных частиц атомными ядрами определяется, в основном, их электростатическим взаимодействием (отталкиванием), а не силами ядерного взаимодействия. Дифференциальное поперечное сечение этого взаимодействия описывается известной формулой Резерфорда. Принцип метода обратного рассеяния изображен на рис. 7.

*) В зарубежной литературе чаще всего используется термин «Резерфордовское обратное рассеяние», или сокращенно RBS (Rutherford Backscattering).

Параллельный пучок легких ионов массой m и атомным номером Z падает на поверхность твердого тела. Энергия ионов равна E_0 . Распределение по энергиям частиц, претерпевших рассеяние под большими углами, определяется с помощью полупроводникового спектрометрического детектора.

Упругие столкновения с более тяжелыми ядрами вещества мишени M сопровождаются передачей энергии, т. е. отраженные первичные частицы имеют меньшую энергию $k(M) E_0$, где $k(M) < 1$, чем исходные (E_0). Чем больше разница в массах m и M , тем меньше передаваемая энергия, т. е. потери энергии рассеиваемой частицы тем меньше, чем больше масса M : $k(M_2) > k(M_1)$, если $M_2 > M_1$. Если мы рассмотрим образец с атомами

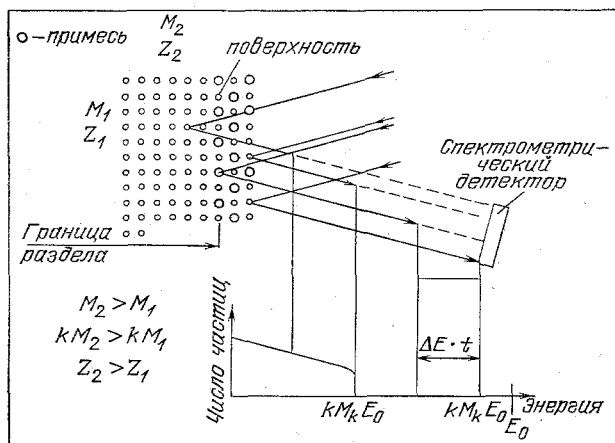


Рис. 7. Принцип метода определения профилей распределения примеси по обратному рассеянию легких ионов

матрицы M_1 , равномерно легированный более тяжелой примесью M_2 на глубину от поверхности, равную t , то спектр атомов отдачи будет иметь структуру, схематически изображенную на рис. 7. Наибольшую энергию отдачи получают ионы, рассеянные атомами примеси M_2 на поверхности ($E = k(M_2) E_0$). Если столкновения того же типа происходят на границе легированной и более глубокой, нелегированной областей, сквозь поверхность выйдет частица меньшей энергии вследствие ионизационных потерь на торможение, соответствующее пути в $2t$ (туда и обратно). Если атомы примесей распределены в пределах слоя t равномерно, в спектре также появится ступенька с плоской вершиной, но если в пределах слоя t имеет место иной профиль распределения, он будет отображен в спектре. При энергиях, меньших чем $k(M_2) E_0 - \Delta E$ в спектре распределения сигнал от рассеянных частиц наблюдаться не будет вплоть до значения $k(M_1) E_0$, когда опять появятся сигналы от частиц, рассеянных поверхностью матрицы. При еще более низких энергиях будет наблюдаться континуум от значения энергии, соответствующего $k(M_1) E_0$ до нулевой энергии. Эта область соответствует рассеянию частиц в глубине матрицы вплоть до предельной глубины, с которой частицы уже не могут выходить назад.

Следует обратить внимание на то, что в пределах определенных углов падения выход обратно рассеянных частиц резко падает вследствие каналирования частиц исходного пучка. Если падающий пучок направить под малым углом к поверхности, то выход рассеянных тонким приповерхностным слоем частиц будет резко зависеть от совершенства его структуры (выход мал в совершенном кристалле, где существенно каналирование).

д) Техника эксперимента для анализа имплантированных слоев методами обратного рассеяния, каналирования и ядерных реакций^{7,9,13}

Основной частью установки является ускоритель заряженных частиц, обычно электростатический генератор или аналогичный ему ускоритель, анализирующий магнит и вакуумные трубки, ведущие в одну или, чаще, несколько мишенных камер, в которых осуществляется бомбардировка и детектируется рассеянный пучок. Пучок ускоренных ионов He^{++} или H^+ с энергией около 1 мэВ и стабильностью порядка ± 2 кэВ и током в 10—100 нА используется в большинстве типичных опытов.

Поперечные размеры пучка (обычно около 2 мм) регулируются управляемыми щелями и апертурами. Для дополнительной фокусировки используются магнитные квадрупольные линзы. Камеры рассеяния имеют отдельную (безмасляную) откачку. Образец обычно располагают на двуосном гониометре, имеющем столик для поперечных перемещений по двум осям.

В мишенной камере располагается спектрометрический детектор и фарадеев цилиндр. Импульсы с детектора после усиления анализируются многоканальным анализатором, сигналы которого накапливаются и хранятся в запоминающем устройстве ЭВМ. Типичное время, необходимое для получения и анализа профиля распределения, составляет около 20 минут.

7. МЕТОД АНАЛИЗА СПЕКТРОВ ФОТО- И КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННЫХ СЛОЕВ

Напомним вкратце особенности люминесценции, как метода исследования, существенные для изучения тонких ионно-легированных слоев.

— Как любая спектроскопическая методика, люминесценция «микроскопична», т. е. позволяет выделять вклады от различных центров люминесценции (дефектов или примесей).

— Если речь идет о фото- и катодолюминесценции, то эти методы бесконтактные и (при использовании разумных мощностей возбуждения) не разрушающие.

— Поскольку спектр люминесценции определяется энергетической структурой центров, то исследуя его, в особенности при различных внешних воздействиях (одноосное сжатие, магнитное и электрическое поле), можно определить эту структуру и симметрию центра, на основе которых (с привлечением данных об атомном составе, получаемых, в частности, с использованием имплантации) строятся микроскопические модели центров.

— Люминесценция, как метод исследования точечных дефектов, обладает высокой чувствительностью по сравнению, например, с оптическим поглощением и ЭПР, что делает ее особенно привлекательной для изучения в тонких ионно-имплантированных слоях малых количеств примесей и дефектов.

— Сведения о микроструктуре центров служат основой «люминесцентного спектрального анализа» твердых тел. Следя за изменением концентрации известных центров при различных условиях легирования, облучения и отжига, можно контролировать эффективность легирования и изучать процессы имплантации, механизмы образования дефектов, их взаимодействие друг с другом и примесями и т. п.

— Возможность изменения толщины исследуемого слоя путем изменения глубины возбуждения (легко достижимого в случае катодолюминесценции) является большим достоинством люминесцентного метода, особенно ценным при изучении тонких ионно-легированных слоев. В качестве примера на рис. 8 приведены кривые распределения по глубине потерь энергии быстрых электронов (т. е. распределения плотности генерации электронно-

дырочных пар) в GaAs¹⁸ при постоянном токе электронов. Видно, в частности, что использование электронов с небольшими (≈ 1 кэВ) энергиями дает возможность зондировать весьма тонкий приповерхностный слой кристалла. Сопоставление спектров катодolumинесценции, полученных при разных энергиях возбуждающих электронов, позволяет судить о распределении различных центров люминесценции по глубине кристалла.

Идентификация, т. е. определение микроструктуры и энергетической схемы центров люминесценции, представляет самостоятельный научный интерес и, кроме того, служит основой «люминесцентного спектрального анализа» твердых тел.

Надежность идентификации оптических центров зависит от «выразительности» спектра, т. е. от наличия в нем индивидуальных черт (прежде

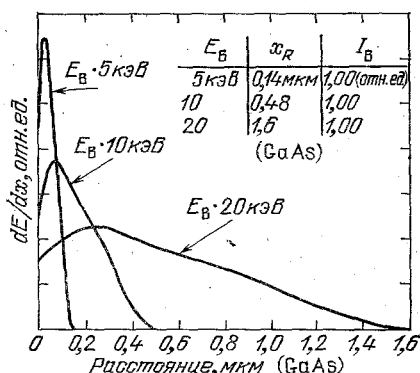


Рис. 8. Распределение электронных потерь в GaAs для различных энергий электронов E_B при одинаковом токе пучка I_B .

Угол падения 45°

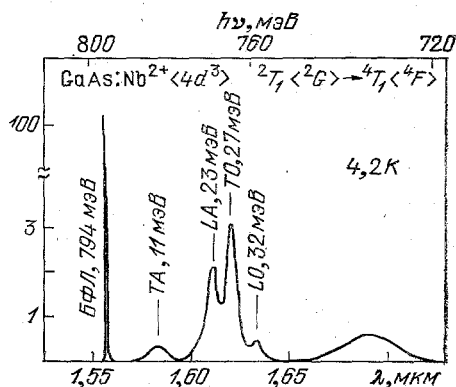


Рис. 9. Спектр внутрицентровой люминесценции GaAs ионно-имплантированного Nb¹⁶

всего — узких линий), не позволяющих спутать его со спектром другого центра. Не случайно наибольшей достоверностью обладают модели оптических центров, дающих узкие линии.

Помимо центров с глубокими уровнями, дающих широкие полосы люминесценции, существует довольно много оптических центров с весьма характерным спектром, связанным с внутрицентровыми переходами и включающими одну или несколько узких, безфононных линий и некую структуру, обусловленную участием фононов в оптических переходах. Такие спектры обычно столь индивидуальны, что о них говорят как об «отпечатках пальцев» соответствующих центров. Оптические центры, дающие узкие линии люминесценции, весьма распространены в алмазе¹⁵, кремнии¹⁶, по последним данным, в германии. В полупроводниковых соединениях III—V и II—VI набор центров такого типа значительно уже и сводится практически только к примесям с незаполненными внутренними d- и f-оболочками (соответственно, переходные и редкоземельные элементы) и их ассоциациям с некоторыми другими примесями и дефектами^{17,18}. На рис. 9 приведены спектры Nb в GaAs¹⁶, а на рис. 10 — спектры ZnTe, содержащие имплантированные ионы иттербия при различных температурах послеимплантационного отжига¹⁵.

Располагая данными о природе центров люминесценции, можно исследовать особенности процессов образования, взаимодействия и миграции точечных дефектов в ионно-имплантационных слоях. Эволюция, в процессе отжига, набора дефектов решетки, сопровождаемая изменениями состояния имплантированных атомов и образованием сложных дефектов, включающих

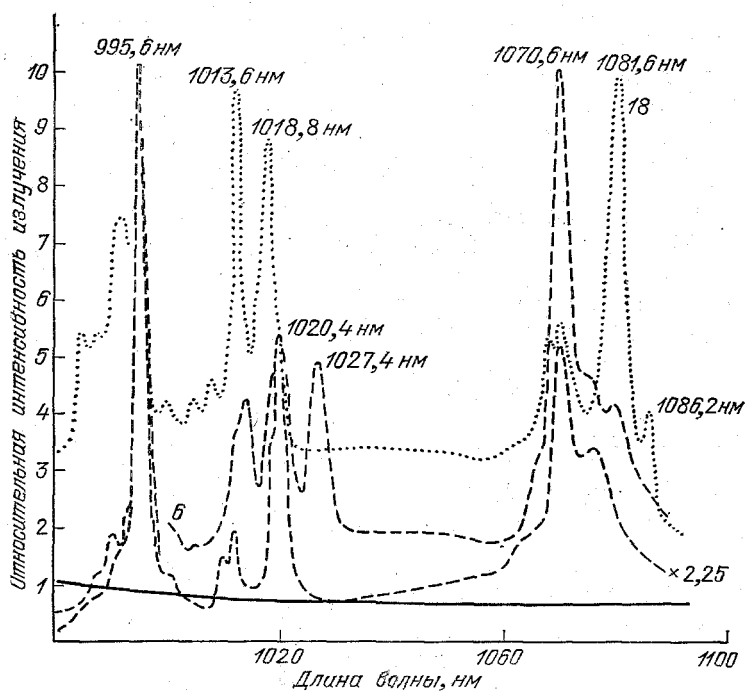


Рис. 10. Спектр инфракрасной фотолюминесценции ZnTe ионно-легированного иттербием ($5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 10 К) от отжига (сплошная линия) и после отжига при указанных температурах ¹⁹

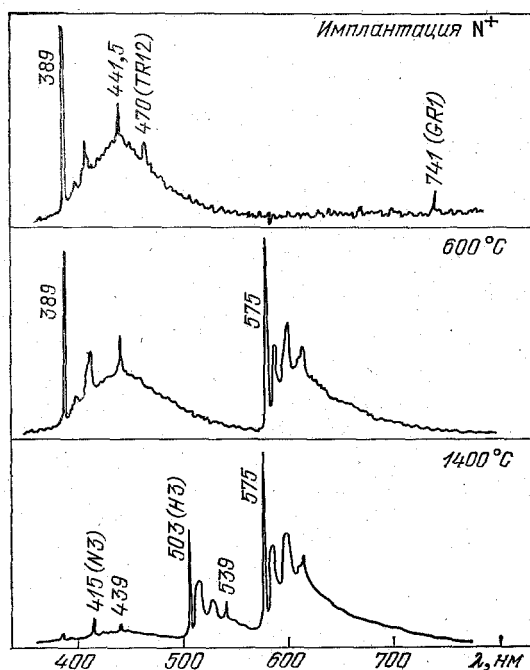


Рис. 11. Спектр катодолуминесценции безазотных кристаллов алмаза после имплантации N^+ и отжига при указанных температурах ²⁰

несколько атомов примеси и радиационных дефектов, хорошо иллюстрируются данными, относящимися к алмазам типа Па (безазотным), содержащим имплантированные атомы азота. В спектрах катодолюминесценции таких алмазов (рис. 11) сразу после имплантации ионов (но до отжига) не наблюдается сигнал ЭПР от одиночных замещающих атомов азота. По-видимому, имплантированные атомы азота находятся в неких межузельных конфигурациях и именно с этими конфигурациями связаны центры 389 и 441,5 нм.

Таким образом, для ионной имплантации, как термодинамического неравновесного способа легирования, характерно образование межузельных, по-видимому, одноатомных (вплоть до температуры отжига менее 1000 °С) конфигураций введенной примеси. Отжиг при высоких температурах приводит к образованию более сложных центров, включающих два (N2) или 3 (N3) замещающих атома азота. Ионная бомбардировка, создавая гораздо большую, чем электронное облучение, концентрацию дефектов, существенно облегчает процесс миграции примесей и дефектов и понижает температуру, при которой начинается образование комплексов, содержащих атомы азота^{19,20}. Например, центры N₂ образуются в ионно-легированных слоях уже при температуре 1000 °С, что на 500° меньше, чем в кристаллах, облученных электронами и примерно на 1000° меньше, чем в необлученных кристаллах.

8. ОПТИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННЫХ СТРУКТУР

Анализ электрических параметров полупроводниковых ионновнедренных структур сопряжен с определенными трудностями. Гальваномагнитный метод исследования часто затруднен проблемой создания омических контактов и шунтирующим действием подложки. В Физическом институте им. П. Н. Лебедева АН СССР Л. К. Водопьяновым и С. П. Козыревым был разработан бесконтактный неразрушающий оптический метод контроля электрических и оптических параметров ионновнедренных слоев в полупроводниках²¹. Возможности этого метода были продемонстрированы на тройном узкозонном соединении кадмий — ртуть — теллур (КРТ).

Метод основан на математической обработке экспериментальных спектров ИК отражения, снятых в широком спектральном интервале (100—400 см⁻¹).

Распространение классической дисперсионной теории на случай слоистой структуры, состоящей из инородного слоя на ненарушенной кристаллической подложке, позволило получить хорошее согласие рассчитанных и измеренных спектров отражения. Найденные таким образом дисперсионные параметры позволили определить такие чисто полупроводниковые характеристики имплантированного слоя, как слоевая плотность носителей заряда, время релаксации и подвижность носителей.

На основе разработанного метода исследованы тонкие приповерхностные слои, созданные в n-Hg_{0,8}Cd_{0,2}Te ионной имплантацией примесей второй (Mg, Zn, Cd) и третьей (B, Al, Ga) групп. Показано, что непосредственно после имплантации в интервале доз $3 \cdot 10^{12}$ — $4 \cdot 10^{15}$ см⁻² слоевая плотность носителей заряда не зависит от типа иона и дозы и приблизительно равна $3 \cdot 10^{13}$ см⁻². Наблюдаемый эффект насыщения объясняется «закреплением» уровня Ферми на резонансном уровне, связанном с радиационным дефектом, вводимым при имплантации. После термического отжига наблюдается существенное различие в проявлении примесей второй и третьей групп. В первом случае электрические свойства ионно-имплантированного слоя определяются радиационными дефектами, во втором — химической природой внедренных примесей. Для изучения радиационных дефектов, возникающих в КРТ в интервале малых доз имплантации, исследовалась дозовая зависимость слоевой плотности электронов ΔN_s (Ф), индуцированных внедрением ионов Ag⁺

в приповерхностный слой $n\text{-Hg}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Te}$. Соответствующие спектры отражения приведены на рис. 12. В интервале доз $3 \cdot 10^{10} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$ проявляется степенная зависимость $\Delta N_s(\Phi)$, что отражает тот факт, что радиационным дефектом, определяющим электрические свойства имплантированного слоя,

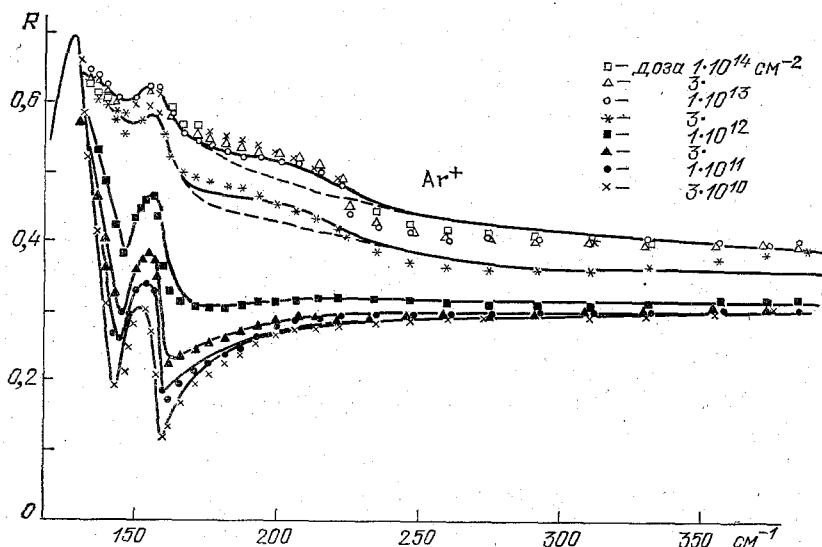


Рис. 12. Спектры отражения $n\text{-Hg}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Te}$ ($T = 85 \text{ K}$) с имплантированными ионами Ar^+ при энергии 200 кэВ и интервале доз имплантации $3 \cdot 10^{10} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$

является межузельная ртуть, захваченная собственными протяженными дефектами. При дозах, больших, чем 10^{12} см^{-2} , зависимость $\Delta N_s(\Phi)$ экспоненциально стремится к насыщению. Преобладающим радиационным дефектом становится межузельная ртуть, захваченная созданным облучением термическими клиньями.

9. ЕМКОСТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ

Методами емкостной спектроскопии успешно исследуются тонкие приповерхностные слои полупроводников, подвергнутые ионной имплантации. В ФИАН СССР Г. Н. Галкиным и Е. А. Бобровой создана для этих целей автоматизированная установка, позволяющая проводить измерения вольт-фарадных характеристик структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) в широком интервале частот. Низкочастотные вольт-фарадные характеристики записываются с применением квазистатической методики²². При этом используется генератор линейно изменяющегося напряжения со скоростями от 0,5 до 0,001 в/с и отклонением от линейности $\pm 0,5\%$. Высокочастотные характеристики записываются в интервале частот 30 кГц — 1 МГц с помощью емкостного делителя. Сигнал напряжения на структуре МДП и сигнал, пропорциональный емкости структуры, записываются с помощью системы КАМАК в память ЭВМ электроника-60 и для обработки их по заданной программе пересылаются в базовую ЭВМ ГДР-11/70. Предварительная обработка данных в ЭВМ электроника-60 (накопление измерений) позволяет значительно снизить шумы, что особенно важно для квазистатической методики при наименьшей скорости записи характеристик. Точность измерения емкости составляла 1% для низкочастотных характеристик и $\approx 0,1\%$ для высокочастотных характеристик МДП структур с емкостью 300 пФ. Напряжение на структуре измеряется с точностью $\leq 1 \text{ мВ}$ в интервале $\pm 10 \text{ в}$. Программы обработки данных позволяют рассчитать из вольт-фарадных характеристик зависимость плотности поверхностных состояний на гра-

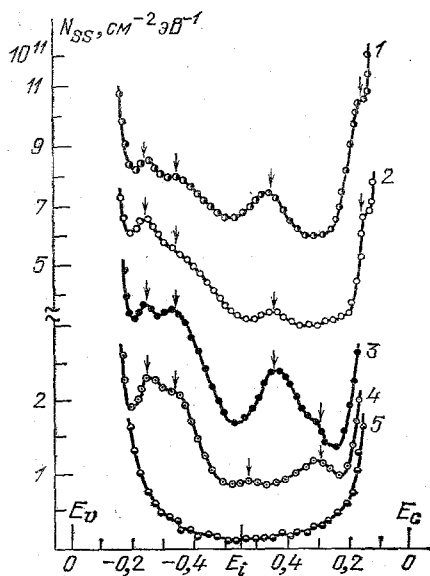


Рис. 13. Спектры плотности поверхностных состояний структур на основе кремния p-типа при имплантации ионов дозой $3 \cdot 10^{11}$ ион/см² для различных температур последующего отжига ²³. 1 — 20°C; 2 — 200°C; 3 — 300°C; 4 — 400°C; 5 — для неимплантированной структуры

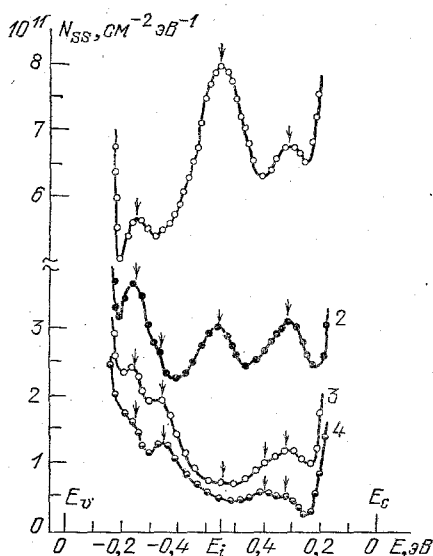


Рис. 14. Спектр плотности поверхностных состояний структур на основе кремния p-типа при имплантации ионов после отжига при температуре 450 °C ²⁴. Дозы имплантации: 1 — $3 \cdot 10^{12}$; 2 — $1 \cdot 10^{12}$; 3 — $3 \cdot 10^{11}$; 4 — $1 \cdot 10^{11}$ см⁻²

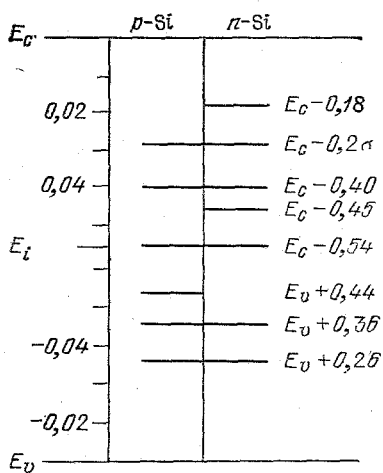


Рис. 15. Положение энергетических уровней состояний вблизи границы Si — SiO₂ в запрещенной зоне кремния, возникающих при имплантации ионов Si⁺ ²⁴

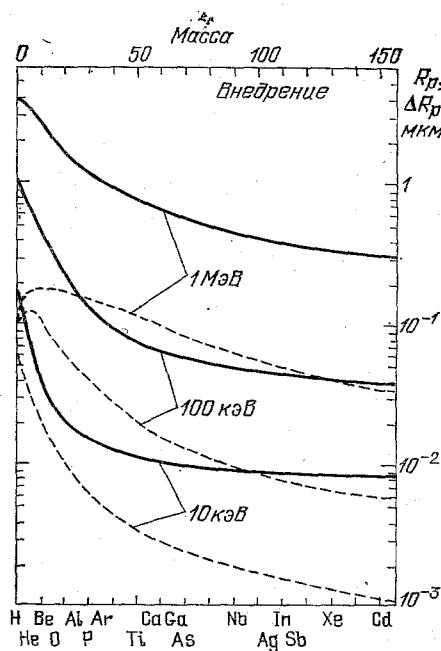


Рис. 16. Зависимость проекционного пробега R_p (сплошные линии) и разброса пробегов ΔR_p (штриховые) в неориентированных кристаллах Si от массы внедренных ионов ²⁵

нице полупроводник — диэлектрик от энергии в запрещенной зоне полупроводника и представить эту зависимость в графическом виде. Установка позволяет определять плотности поверхностных состояний (ППС) в диапазоне 10^9 — 10^{12} см⁻²эВ⁻¹. Из спектров ППС определяется энергетическое положение уровней дефектов и примесей, введенных имплантацией с точностью до $\pm 0,02$ в интервале $\pm 0,35$ эВ от середины запрещенной зоны Si при измерениях на структурах Si — SiO₂.

На установке проведены измерения на МДП структурах на основе Si — SiO₂, имплантированных ионами Si⁺, Ar⁺ и другими в область границы раздела Si — SiO₂ (рис. 13, 14, 15). В результате исследования^{23,24} таких структур определены энергетические уровни дефектов в Si *n*- и *p*-типа, не зависящих от природы имплантируемого иона. Установлены области температурной стабильности наблюдавшихся радиационных дефектов и зависимость их количества от дозы облучения, обнаружены специфические для внедряемых ионов уровни дефектов, исследованы характеристики непрерывно распределенного по запрещенной зоне фона ППС: количество, закономерность уменьшения концентрации при отжиге и область температурной стабильности.

10. О ПРЕДЕЛАХ ПРИМЕНИМОСТИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ КАК МЕТОДА УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДРУГИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

а) Пробег ионов

Как было видно из схемы, изображенной на рис. 1, верхний предел по энергиям теоретически отсутствует. В действительности же имплантационные ускорители (уже вошел в употребление и у нас термин «имплантеры») редко позволяют работать, особенно с тяжелыми ионами, в области энергий выше 500 кэВ. Как видно из приведенного на рис. 16 очень удачного приближенного графика, опубликованного М. Шульцем в ФРГ²⁵, даже для легких ионов пробеги, в отсутствие каналирования, невелики. Если сравнивать многочисленные экспериментальные данные с теоретическими вычислениями²⁶, можно заметить, что экспериментальные профили распределения внедренных атомов всегда сдвинуты в глубь мишени, хотя характер сдвига в разных случаях существенно различен. Для объяснений чаще всего используются представления о «случайном» каналировании и стимулированной диффузии. Появляются первые работы, в которых, после довольно длительного периода скептицизма применительно к использованию каналирования, достигаются практически интересные результаты²⁷.

б) Предельные дозы внедрения ускоренных ионов и осуществления фазовых переходов

В настоящее время, особенно за последние годы, имело место быстрое усовершенствование ионных источников разных типов. Поэтому ограничение плотностей ионного потока, внедряемого в мишень, определяется недостижимой плотностью тока в пучке, а возможностями отвода тепла от мишени и, особенно в случаях тяжелых ионов и небольших энергий, неизбежным распылением мишени. Именно в силу этих обстоятельств привлекательную перспективу синтеза необходимых для изучения или создания приборов и структур прямо из ионных пучков, минуя выращивание кристаллов, пока нельзя считать близкой. Из специальной литературы¹³ и оригинальных работ, в частности, выполненных в Харуэлле (Великобритания) видно, что намечались пути технических усовершенствований, которые позволяют пред-

полагать, что в будущем имплантационные установки станут (подобно токарным станкам и мощным рентгеновским трубкам) «скоростными» и настанет время, когда, во всяком случае для решения частных задач, синтез полупроводников из чистых ионных пучков станет экономически оправданным.

в) «Чистота» метода ионной имплантации

В предшествовавших разделах обзора не рассматривался вопрос о факторах, которые иногда, особенно на ранних стадиях развития методов ионной имплантации, приводили к неожиданностям при анализе имплантированных слоев. В реальных условиях, помимо чистоты ионного пучка, которую удастся контролировать, на результаты может влиять наличие атомов неконтролируемых примесей на поверхности или атомов и молекул в газе («вакууме»), сквозь который пучок ионов падает на мишень. Для получения воспроизводимых результатов необходимо обеспечить условия, в которых это явление — неконтролируемая имплантация атомов посторонних примесей — не может иметь место. Для этого необходим «безмасляный» вакуум в установке и тщательная очистка поверхности перед началом имплантации.

11. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Задача настоящего обзора состоит в том, чтобы обратить внимание на некоторые из важных и далеких от разрешения задач исследований ионно-имплантированных систем. В наши дни в этих направлениях работают многочисленные группы исследователей в разных странах. Я сознательно ограничил до минимума список рекомендуемой и цитируемой литературы наиболее важными, сравнительно легко доступными и новыми изданиями. Есть все основания надеяться, что как в теоретических представлениях о ионно-имплантированных твердых телах, так и в методике исследования конкретных объектов в ближайшие годы будут найдены новые пути.

Автор обзора благодарен Н. Г. Басову и Б. М. Вулу за неизменную поддержку исследований физических явлений в ионно-имплантированных структурах в ФИАН и своим товарищам по работе из Сектора радиационной физики лаборатории полупроводников ФИАН, в первую очередь Е. А. Бобровой, Л. К. Водопьянову, Г. Н. Галкину, А. А. Гишпиусу, Е. А. Коноровой, В. В. Краснопевцеву, А. В. Спицыну и В. А. Дравину, предоставившим возможность использовать в нем опубликованные ими результаты и участвовавшим в обсуждении его содержания.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ohl R. S. — Bell Syst. Techn. J., 1952, v. 31, p. 104.
2. Бредов М. М., Комарова Р. Ф., Регель А. Р. — ДАН СССР, 1954, т. 99, с. 89.
3. Гусев В. М., Титов В. В., Гусева М. И., Куринный В. И. — ФТТ, 1965, т. 7, с. 2077.
4. Гусев В. М., Гусева М. И. — Природа, 1979, № 12, с. 25.
5. Shockley W. Патент США № 2 787564, класс 148—1, 5:—1954.
6. Двореченский А. В., Качурин Г. А., Нидаев Е. В., Смирнов Л. С. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. — М.: Наука, 1982.
7. Пранавичюс Л. И., Дудонис Ю. И. Модификация свойств твердых тел ионными пучками. — Вильнюс: Мокслас, 1980.
8. Вавилов В. С., Кив А. Е., Ниязова О. Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. — М.: Наука, 1984.
9. Тезисы докладов Международной конференции «Ионная имплантация в полупроводниках и других материалах». Вильнюс, 27—29 сентября 1983. — Каунас: КПИ, 1983.
10. Parsons J. — Phil. Mag., 1965, v. 12, p. 1159.
11. Павлов П. В., Тетельбаум Д. И., Зорин Е. И., Кудрявцева Р. Н. — Кристаллография, 1967, т. 12, с. 154.

12. Бродский М. Аморфные полупроводники. — М.: Мир, 1982.
13. Ion Implantation Techniques/Ed. H. Ryssel, H. Glawisching. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1982. — (Springer Series in Electrophysics, V. 10).
14. Nowic C., Barnes C., Beezhold W. — J. Appl. Phys., 1973, v. 44, p. 3209.
15. Walker J. — Rept. Progr. Phys., 1979, v. 42, p. 1605.
16. Sauer R., Weber J. — Physica. Ser. B, 1983, v. 116, p. 195.
17. Kaufman U., Schneider J. — Festkörperprobleme, 1980, v. 20, p. 87.
18. Bryant F. — Rad. Effects, 1982, v. 65, p. 81.
19. Vavilov V. S., Uschakov V. V., Gippius A. A. — Physica. Ser. B, 1983, v. 1178—118, p. 191.
20. Gippius A. A., Vavilov V. S., Zaitzel A. M., Zhakupbekov B. S. — Ibidem, v. 116, p. 187.
21. Водопьянов Л. К., Козырев С. П. — ФТП, 1982, т. 16, с. 782; 1983, т. 17, с. 893.
22. Kulin M. — Sol. State Electron., 1970, v. 13, p. 873.
23. Galkin G. N., Bobrova E. A., Abbasova R. U., Vavilov V. S. — J. Cryst. Latt. Defects, 1982, v. 9, p. 189.
24. Галкин Г. Н., Аббасова Р. У., Боброва Е. А., Вавилов В. С. — ФТП, 1982, т. 16, с. 2158.
25. Schulz M. — J. Appl. Phys., 1974, v. 4, p. 91.
26. Буренков А. Ф., Комаров Ф. Ф., Кумахов М. А., Темкин М. М. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей (теория, метод расчета, таблицы). — Минск: Изд-во Бел. ун-та, 1980.
27. Galkin G. N., Dravin V. A., Epifanov M. S., Khamdokhov S. M., Kulikauskas V. M. — J. Rad. Effects, 1982, v. 77, p. 57.
28. Wittmaack K. W., Clegg J. B. — Appl. Phys. Lett., 1980, v. 37, p. 286.
29. Ryssel H. — Цит. в ¹³ сб., p. 263.
30. Hirvonen J. — Appl. Phys., 1980, v. 23, p. 349.
31. Риссель Х., Руге И. Ионная имплантация. — М.: Наука, 1983.