

Ar 离子辐照单晶 Si 引起的顺磁缺陷研究*

刘昌龙 侯明东 朱智勇 程松 李保权 孙友梅
王志光 金运范 李长林 王引书 孟庆华

(中国科学院近代物理研究所 兰州 730000)

摘要 采用电子顺磁共振研究了 112MeV Ar 离子 50K 以下的低温辐照的单晶 Si 中缺陷产生和退火效应. 结果表明: Ar 离子辐照 Si 引起了中性四空位 (Si-P3 心)、非晶化区域等缺陷的形成. Si-P3 心分布在电子能损起主导作用的辐照区域, 并在 200°C 的退火温度消失. 伴随着四空位的退火, 复杂的空位团, 如 Si-P1 心、Si-A11 心等出现, 并保持到较高的温度. 孤立的非晶区域的完全再结晶发生在 350°C 左右的退火温度. 理论估算表明低剂量 Ar 离子辐照 Si 产生的非晶区域的半径分布在 16—20Å 之间. 定性地讨论了结果.

关键词 Ar 离子辐照 缺陷 电子顺磁共振 等时退火

1 引言

荷能离子穿入固体靶材料主要通过和靶原子核和靶电子的一系列碰撞损失其能量, 离子与靶原子核间的弹性碰撞可以将其能量直接传给靶原子, 当转移到靶原子上的能量高于靶原子的移位阈能时, 该原子会离开其晶格位置, 从而产生了缺陷. 就半导体材料而言, 辐照引起的缺陷或注入引起的掺杂会在其禁带中产生特定的能级, 这些能级会对 Si 的物理性质产生至关重要的影响. 长期以来, 利用低能离子 (能量在几十 keV 到几百 keV 间) 注入 Si, 借助于光吸收、电子顺磁共振 (EPR)、卢瑟福背散射 (RBS) 等多种分析技术, 人们已经较为详细地研究了核弹性碰撞导致缺陷产生的过程及其基本的属性^[1,2], 并建立了相应的理论模型^[3,4]. 使用能量高于 1MeV/u 的快离子辐照半导体 Si 研究相关的问题是近几年来开展起来的热点领域^[5], 快离子在固体中主要以电子阻止的方式损失其能量, 它在固体中具有较大的射程 (几十 μm 以上). 相当多的实验结果表明, 电子能损在某些特殊固体材料中可以产生各种各样的特殊损伤效应, 如潜径迹^[6]、塑性形变等^[7]. 作为半导体材料, Si 具有自身特殊的电子结构, 在快离子辐照下, 电子能损将在 Si 中产生何种特殊的

1997-09-17 收稿

* 国家自然科学基金 (19475051)、甘肃省自然科学基金 (ZR-96-025) 和中国科学院“九五”重点项目资助

损伤效应,以及深层注入引起的掺杂将对半导体性能造成如何的影响,这是目前十分关注的研究问题.

本工作利用兰州重离子加速器(HIRFL)提供的 112MeV Ar 离子在 50K 以下的低温辐照了单晶 Si,借助于 EPR 分析技术研究了 Si 中辐照缺陷的产生、深度分布及其等时退火行为.

2 实验过程

利用 HIRFL 的 SFC 提供的 112MeV Ar 离子在低于 50K 的温度辐照了厚度为 320 μm 的单晶 Si,辐照剂量为 1.0×10^{14} ions/cm² 和 4.0×10^{14} ions/cm². 辐照时,Ar 离子束通过磁扫描均匀地沿 Si 单晶的 $\langle 111 \rangle$ 方向照射,束流剂量率控制在 13nA/cm² 左右. 在室温下采用 EPR 技术分析了辐照在 Si 样品中产生的缺陷、缺陷的深度分布以及等时退火行为, EPR 测试操作于 X-波段(约 9.5GHz),主磁场平行于单晶 Si 的 $\langle 111 \rangle$ 方向. 谱参量由标样 DPPH($g = 2.0036$)和 ZnS · Mn²⁺ 的第三和第四两条谱线的间距 68.1×10^{-4} T 作为标准来确定,且谱图以一次微商的形式给出.

1.0×10^{14} ions/cm² 剂量 Ar 离子辐照的 Si 样品充当等时退火样品,退火在 6×10^{-3} Pa 的高真空下进行,退火温度从 100 $^{\circ}\text{C}$ 到 700 $^{\circ}\text{C}$,退火时间为 30min. 4.0×10^{14} ions/cm² 剂量 Ar 离子辐照的 Si 样品被用来减薄,样品的减薄在稀释的 HNO₃ 加 HF 混合液中进行,腐蚀从辐照面开始,腐蚀速率约为 2—3 $\mu\text{m}/\text{min}$. 退火及减薄后的样品在室温下依次进行 EPR 测试.

3 结果和讨论

图 1 给出了 112MeV Ar 离子辐照 Si 到两种不同的剂量时测量到的 EPR 谱. 对于 1.0×10^{14} ions/cm² 的低辐照剂量,可以识别多种顺磁缺陷心(如图 1(a)所示),它们分别为中性四空位(Si-P3 心)、带正电荷的 $\langle 100 \rangle$ 劈裂的双间隙子(Si-P6 心)、包含了多个空位的空位团(Si-A11 心)以及孤立的非晶区域(非晶心,以 a 标志). 当辐照剂量增加到 4.0×10^{14} ions/cm² 时,非晶共振线强度明显地增大,重叠在该共振吸收线上来源于简单缺陷的共振峰消失,如图 1(b)所示. 非晶共振线表现出较好的对称性,且具有洛仑兹型的线型和等于 2.0058 各向同性的 g 因子,这表明辐照在 Si 中形成了一定厚度的非晶层,此时,远离非晶共振线的地方,仍可以观测到中性四空位 Si-P3 心的共振峰,除此以外,还出现了一个新的共振吸收信号,其 g 因子($H \parallel \langle 111 \rangle$)约为 2.0138 以 Si-1 表示,它对应于一种尚未识别的顺磁

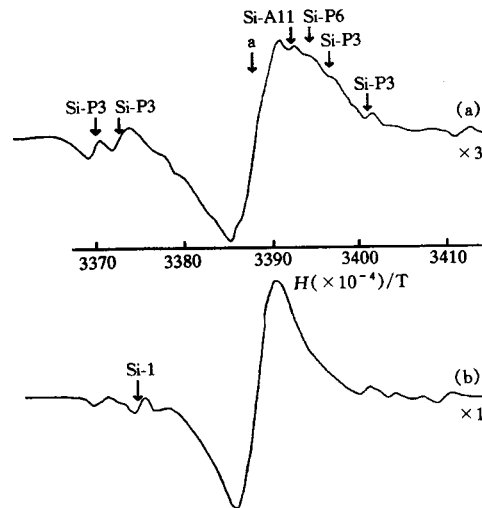


图 1 112MeV Ar 离子辐照 Si 到两种不同剂量时测量到的 EPR 谱

(a) 1.0×10^{14} ions/cm², (b) 4.0×10^{14} ions/cm².

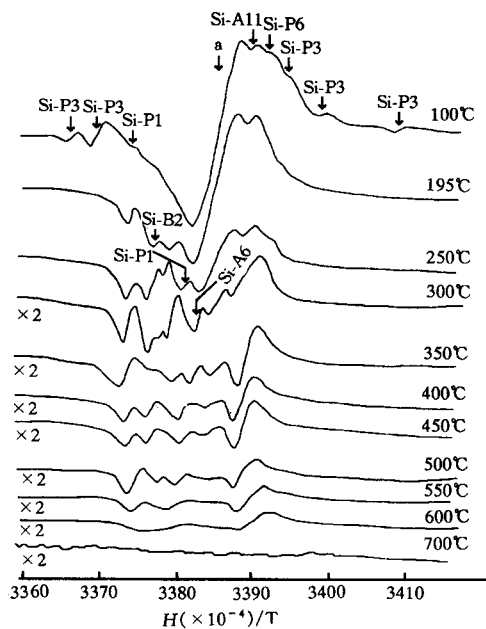


图 2 1.0×10^{14} ions/cm² Ar 离子辐照的 Si 样品中缺陷退火 EPR 谱

升到 350°C 左右时, 非晶共振吸收信号消失, 其后, Si-P1 心在 550°C 时消失, 而 Si-A11 心则可以保持到 600°C. 当退火温度上升到 700°C, 就不再观测到任何顺磁共振信号.

退火导致的非晶共振线的相对强度随着退火温度的变化表示在图 3(a) 中, 图中纵坐标中各量的含义分别为: I_1 表示非晶区域共振线的相对强度, I_2 表示相同测试条件下标样 DPPH 中自由基共振线的相对强度, 且 I 正比于 $Y_m (\Delta H_{pp})^2$, 这里, Y_m 为相应于某种顺磁缺陷的共振线的强度, ΔH_{pp} 是双峰间的宽度. 可见随着退火温度的上升, 非晶共振线的强度迅速地减小, 并在 350°C 时消失. 辐照引起的非晶区域的退火与其大小密切相关, 非晶区域的尺寸越大, 再结晶需要的温度越高. Nelson^[9] 曾计算了处在晶体 Si 中不同半径 R 的非晶区域再结晶所需要的温度, 利用他的计算结果并结合本实验的退火数据, 计算了 Ar 离子辐照 Si 产生的孤立非晶区域大小的分布, 结果表示在图 3(b) 中, 图中纵坐标表示了特定大小的非晶区域所占的比分 F . 由图可见, 在 1.0×10^{14} ions/cm² 剂量 Ar 离子辐照下, Si 中所形成的非晶区域的半径分布在 16—20 Å 之间. 非晶区域的退火与非晶区域中空位的迁移相关, 在一定的温度下, 空位可以从局域的非晶区域中逃逸出来, 或被空位型缺陷吸收结合成含有较多空位的缺陷 (如 Si-P1 心和 Si-A11 心), 或进入辐照引起的位错中而消失, 空位的逃逸会使得局域的非晶区域逐渐恢复晶态, 从而导致非晶区域减少. 文献 [10] 曾报道了辐照引起的非晶层的等时退火行为, 非晶层的完全再结晶需要 600°C 以上的温度, 且退火只能导致非晶层的逐渐减薄, 直至消失, 重叠在非晶共振线上的各种简单缺陷共振峰不能显现出来. 与此不同的是, 非晶区域的退火, 会使得原来重叠在非晶共振线上不能分辨的简单缺陷显现出来, 如 Si-A6 心、Si-B2 心等. Si-P1 心和 Si-A11 心在退火中的生长可能直接与 Si-P3 心的退火以及非晶区域中空位的迁移有关, 反映了一个由较为简单

缺陷, 它的出现可能与辐照中 Si 表面的 C、O 等元素的污染有关.

1.0×10^{14} ions/cm² 剂量 Ar 离子辐照 Si 样品产生的缺陷在不同温度下的退火行为表示在图 2 中. 在退火温度为 195°C 时, Si-P3 心和 Si-P6 心消失, 而带负电荷的五空位 (Si-P1 心) 和尚未确定原子结构的 Si-B2 心等显现出来, 并且非晶共振线的强度减小. 随着退火温度上升到 250°C, Si-B2 心分裂成两个比较接近的共振峰, Si-P1 心可检测到另一条共振吸收线, Si-B2 心大约在 350°C 的温度消失. 300°C 的退火温度导致了非晶共振线的强度大大减小, 而 Si-P1 心和 Si-A11 心的共振吸收线强度却明显地增大, 伴随着非晶共振线强度的大大减小, 可检测到重叠在其上的顺磁缺陷 Si-A6 心. Si-A6 心在中子辐照的 Si 中是一种较为重要的缺陷, 至今其微观原子结构尚未确定^[8], 它在大约 400°C 的温度被退火掉. 当退火温度上

的缺陷类型向较为复杂的缺陷类型的转变。

运用化学腐蚀的方法,对 4.0×10^{14} ions/cm² 剂量辐照的 Si 样品辐照区采取了层层减

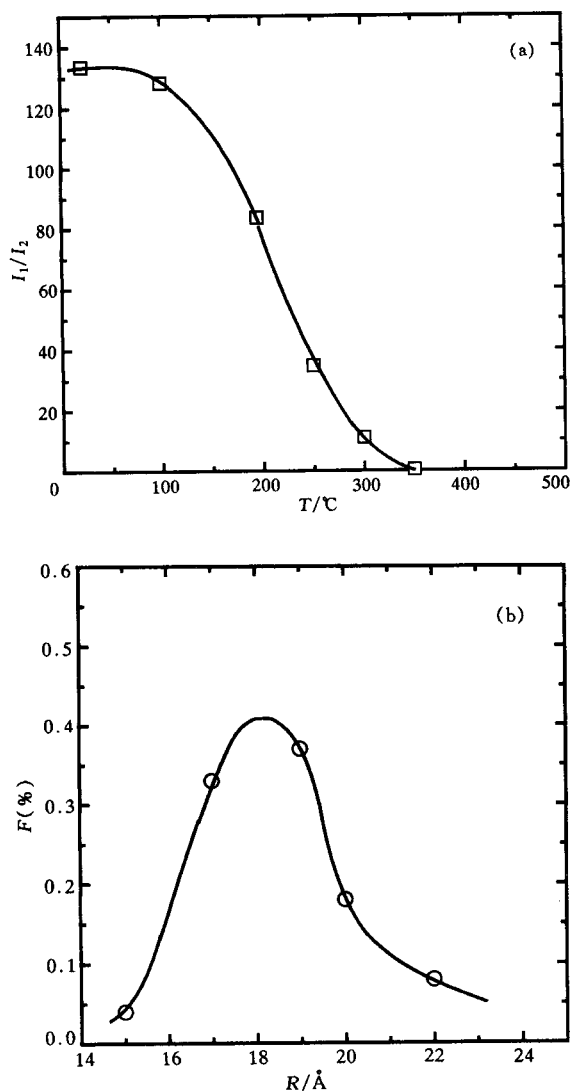


图3 (a)非晶区域的相对浓度随退火温度的变化和(b)非晶区域尺寸分布

薄,通过 EPR 测量我们研究了缺陷的深度分布,测量得到的结果表示在图 4 中。从图中可以清楚地看到,不断地腐蚀掉辐照层可以导致简单缺陷的共振信号逐渐消失。当去掉大约 $18\mu\text{m}$ 厚的辐照层后, EPR 谱上只剩下来源于连续的非晶层的共振信号。由此可见, Si-P3 心等简单缺陷主要分布在前 $18\mu\text{m}$ 的辐照区域中。由 TRIM-91 程序计算结果可知, 112MeV Ar 离子在 Si 中沿非沟道方向的平均投影射程约为 $27\mu\text{m}$,且在前 $18\mu\text{m}$ 的辐照区域中,电子阻止是离子能量损失的主要机制,相应的电子能损要比核能损高 2 个量级以上,因此,可以认为,分布在这个辐照区域中的缺陷主要由电子能量损失的机制产生。

低能离子 (keV 量级) 注入 Si, 离子在入射路径上主要通过核阻止的方式损失其能量,

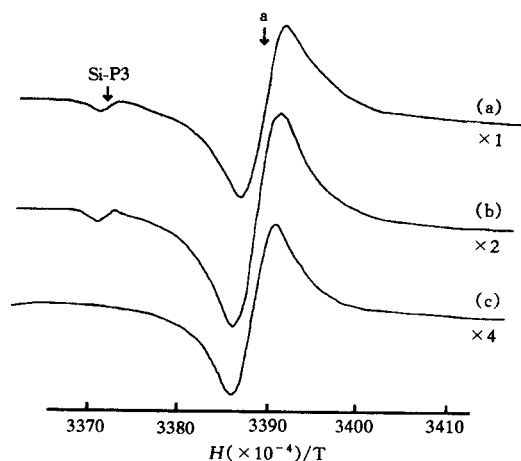


图 4 去掉不同厚度的辐照层后测量到的 EPR 谱
(a) 6 μm , (b) 12 μm , (c) 18 μm .

连续的非晶层转变的过程,孤立的非晶区域可以通过捕获简单缺陷而生长,当各个孤立的非晶区域间发生重叠就形成了非晶层.本实验的结果揭示了非晶化效应发生的这一过程.与核阻止的能损方式相比,电子能量损失导致缺陷产生是一个非直接的过程,事实上,转移到靶电子上的能量大部分消耗在靶电子的激发和电离上,由此机制产生的缺陷的密度非常低,缺陷间的聚集几乎难以发生,所以,至今尚无明显的实验结果证明电子能损能引起单晶 Si 非晶化效应的产生.

4 结论

通过 EPR 对不同剂量 Ar 离子辐照的单晶 Si 样品的测试分析,得到了以下几点结论:

(1) 112MeV Ar 离子低温下辐照 Si,主要引起了中性的四空位 Si-P3 心和非晶心等的形成,随着辐照剂量的增加,发生了孤立的非晶区域向连续的非晶层的转变.

(2) 当非晶区域或非晶层形成后,观测到的 Si-P3 心主要分布在电子能损起主导作用的辐照区域.

(3) 低剂量辐照的样品中缺陷的退火较为复杂,伴随着 Si-P3 心和 Si-P6 心在 200 $^{\circ}\text{C}$ 的退火温度消失,复杂的空位团,如 Si-P1 心和 Si-A11 心开始生长,且能保持到较高的退火温度(550—600 $^{\circ}\text{C}$),而孤立的非晶区域的完全再结晶则发生在 350 $^{\circ}\text{C}$ 左右.

(4) 由退火数据理论估算得到的低剂量 Ar 离子辐照 Si 引起的非晶区域半径分布在 16—20 \AA 之间.

感谢 HIRFL 运行组的全体同志在 Ar 辐照 Si 样品中提供的帮助,感谢兰州分院分析中心的冯良波高级工程师在 EPR 谱测试分析中给予的支持和帮助.

参 考 文 献

- [1] Masuda K. In: Namba S ed. Proc. Fourth Inter. Conf. on Ion Implantation in Semiconductors and Other

离子与靶原子核间直接的弹性碰撞,会导致靶原子发生位移,即产生了缺陷.当入射离子质量比较重,且具有一定的能量时,靶原子会发生级联位移,因此,只要辐照剂量足够高,缺陷间的聚集会导致整个辐照区域的非晶化.另外,对于 Ar 离子这样较重的离子,单个离子的入射会在离子射程末端一个较小的区域中沉积大量的能量,导致大量的原子位移事件发生,从而造成围绕离子路径一个较小的范围变成非晶态.很多的实验结果显示^[3],非晶化效应的产生经历了无序区域或孤立的非晶区域向连

- Materials. New York and London: Plenum Press, 1974. 473—483
- [2] Stein H J, Vook F L, Border J A. Appl. Phys. Letters, 1969, **14**:328—330
- [3] Dennis J R, Hale E B. J. Appl. Phys., 1978, **49**:1119—1127
- [4] Morehead F F, Crowder B L. In: Eisen F H and Chadderton L T ed. Ion Implantation. Gordon and Breach Science Publisher, 1971. 25—30
- [5] Varichenko V S, Zaitsev A M, Kazutchits N M et al. Nucl. Instru. Meths., 1996, **B107**:268—272
- [6] Auouard A, Balanzat E, Bouffard S et al. Phys. Rev. Lett., 1990, **65**:875—878
- [7] Klaumunzer S, Schumacher G. Phys. Rev. Lett., 1983, **51**:1987—1990
- [8] Lee Y H, Kim Y M, Corbett J W. Rad. Effects, 1972, **15**:77—82
- [9] Nelson. In: Proc. European Conf. on Ion Implantation. Stevenage, Herts., England: Peter Peregrinus, 1970. 212—216
- [10] Liu Changlong, Hou Mingdong, Cheng Song et al. High Energy Physics and Nuclear Physics (in Chinese), 1998, **22**(7):651
(刘昌龙, 侯明东, 程松等. 高能物理与核物理, 1998, **22**(7):651)

Paramagnetic Defect Production in Silicon After 112MeV Ar Ion Irradiation *

Liu Changlong Hou Mingdong Zhu Zhiyong Cheng Song
Li Baoquan Sun Youmei Wang Zhiguang Jin Yunfan
Li Changlin Wang Yinshu Meng Qinghua

(*Institute of Modern Physics, The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000*)

Abstract Electron Paramagnetic Resonance has been used to investigate the defects produced in silicon by irradiation with 112MeV Ar ions below 50K. Several kinds of defects, which include the neutral 4-vacancy (Si-P3 center), amorphous center and etc. are observed in the as-irradiated samples. The Si-P3 center is distributed in the regions where electronic stopping power dominates and is annealed out at about 200°C. Accompanied by the disappearance of the Si-P3 center, the complex vacancy clusters, such as Si-P1 center and Si-A11 center begin to grow. The recrystallization of the isolated amorphous region occurs at 350°C. The radius of the produced amorphous region for low fluence Ar ion irradiated sample is evaluated and it is distributed in the range from 16 to 20Å. The results are qualitatively discussed.

Key words Ar ion irradiation, defect, electron paramagnetic resonance, annealing

Received 17 September 1997

* Supported by the National Natural Science Foundation of China (19475051), Natural Science Foundation of Gansu Province (ZR-96-025) and Major Subject of the Chinese Academy of Sciences