

## АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ СЕРЕБРА, МЕТОДАМИ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ И ДИФРАКЦИИ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

В. В. Базаров<sup>1\*</sup>, В. И. Нуждин<sup>1</sup>, В. Ф. Валеев<sup>1</sup>, В. В. Воробьев<sup>2</sup>,  
Ю. Н. Осин<sup>2</sup>, А. Л. Степанов<sup>1,2</sup>

УДК 546.28;535.42/.44

<sup>1</sup> Казанский физико-технический институт им Е. К. Завойского  
Казанского научного центра Российской АН,  
420029, Казань, Сибирский тракт, 10/7, Россия; e-mail: vbazarov1@gmail.com  
<sup>2</sup> Междисциплинарный центр “Аналитическая микроскопия”  
Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, Россия

(Поступила 14 августа 2015)

Представлены результаты исследований методами спектральной эллипсометрии и дифракции отраженных электронов аморфного кремния (*a*-Si), сформированного на поверхности монокристаллических подложек (*c*-Si) низкоэнергетической низкодозовой имплантацией ионов серебра. Имплантация проводилась с энергией 30 кэВ при постоянной плотности тока в ионном пучке 2 мкА/см<sup>2</sup> в интервале доз  $6.24 \cdot 10^{12}$ — $1.25 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> при комнатной температуре облучаемых подложек. Для доз имплантации  $6.24 \cdot 10^{13}$  и  $1.87 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> проведено облучение с плотностью тока 0.1—5 мкА/см<sup>2</sup>. Показано, что спектральная эллипсометрия является точным и надежным методом контроля технологического процесса низкодозовой ионной имплантации.

**Ключевые слова:** пористый кремний, ионная имплантация, спектральная эллипсометрия, дифракция отраженных электронов.

*Amorphous silicon (a-Si) produced by low-energy low-dose implantation of silver ions on the monocrystal silicon substrate was studied by spectroscopic ellipsometry and electron backscattered diffraction. Implantation was carried out with the energy of 30 keV at a dose range  $6.24 \cdot 10^{12}$ — $1.25 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> and the constant current density of 2  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> at room temperature of the irradiated substrate. For the two implantation doses  $6.24 \cdot 10^{13}$  and  $1.87 \cdot 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, irradiation was carried out with various ion current densities ranged from 0.1 to 5  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>. It is shown that the spectral ellipsometry is an accurate and reliable method to control the low-dose ion implantation process.*

**Keywords:** porous silicon, ion implantation, spectral ellipsometry, electron backscattered diffraction.

**Введение.** Пористый кремний обладает уникальными физическими и химическими свойствами, которые определяются сетью наноразмерных пор и их развитой внутренней поверхностью. Один из перспективных способов формирования пористого кремния с включениями металлических наночастиц — метод низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами металлов [1, 2]. При этом очевидно, что зарождение и рост пор в кремнии при его имплантации сопровождаются процессом аморфизации облучаемой матрицы, который начинается непосредственно с момента имплантации. Как показано ранее на примере имплантации кремния ионами H<sup>+</sup>, Si<sup>+</sup>, Ge<sup>+</sup>, Co<sup>+</sup>, B<sup>+</sup>, P<sup>+</sup>, As<sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup>, Xe<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup> [3—7], одним из наиболее информативных методов исследования частично разупорядоченных (аморфизованных) кристаллических поверхностных слоев кремния является спектральная эллипсо-

---

## SURFACE ANALYSIS OF SILICON DOPED WITH SILVER IONS BY THE METHODS OF SPECTRAL ELLIPSOMETRY AND DIFFRACTION OF REFLECTED ELECTRONS

V. V. Bazarov<sup>1\*</sup>, V. I. Nuzhdin<sup>1</sup>, V. F. Valeev<sup>1</sup>, V. V. Vorobev<sup>2</sup>, Yu. N. Osin<sup>2</sup>, and A. L. Stepanov<sup>1,2</sup>  
(<sup>1</sup> E. K. Zavoisky Kazan Physical-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, 10/7 Sibirsky Trakt, Kazan, 420029, Russia; e-mail: vbazarov1@gmail.com; <sup>2</sup> Kazan Federal University, Kazan, Russia)

метрия (СЭ). Это обусловлено существенным отличием оптических констант аморфного кремния от кристаллического.

В настоящей работе приводятся результаты СЭ-анализа поверхности кремния, имплантированного достаточно тяжелыми ионами  $^{108}\text{Ag}^+$  при малых дозах, и сравнения полученных данных с прямыми наблюдениями изменения кристаллической структуры кремния методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ) — electron backscattered diffraction (EBSD) [8, 9].

**Эксперимент.** Объектами исследования служили монокристаллические пластины кремния (100), имплантированные ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 30 кэВ в интервале доз  $6.24 \cdot 10^{12}$ — $1.25 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> при комнатной температуре облучаемых подложек на ионном ускорителе ИЛУ-3 (КФТИ КазНЦ РАН), плотность тока в ионном пучке 2 мкА/см<sup>2</sup>.

Оптический анализ имплантированных слоев кремния выполнен на спектральном эллипсометре ES-2 (разработка и изготовление ИПЭ РАН) с бинарной модуляцией состояния поляризации в диапазоне длин волн 380—820 нм, спектральное разрешение 6 нм, шаг 10 нм, угол падения  $\varphi = 70^\circ$ . Измерения проведены в следующем порядке. В расчетную модель многослойного образца вводятся известные данные дисперсионных зависимостей  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  материалов слоев, их предполагаемые толщины, которые используются для моделирования эллипсометрических углов  $\psi_{\text{теор}}(\lambda)$  и  $\Delta_{\text{теор}}(\lambda)$  для их сравнения с экспериментально установленными значениями  $\psi_{\text{экс}}(\lambda)$  и  $\Delta_{\text{экс}}(\lambda)$ . При наличии в исследуемых слоях двух веществ, различающихся оптическими константами (например, аморфный и кристаллический кремний), показатели преломления и поглощения композиционной среды для конкретного слоя вычисляются в зависимости от долевого содержания составляющих компонентов в соответствии с приближением эффективной среды.

Для исследования кремния, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 30 кэВ, выбрана оптическая модель изотропной гетерогенной пленки из смеси кристаллического и аморфного кремния на подложке из кристаллического кремния. В рамках данной модели переменными параметрами являются толщина имплантированного слоя, фактор заполнения аморфного кремния в нем и толщина естественного слоя оксида кремния на поверхности образца. Расчетные спектральные зависимости  $\psi_{\text{th}}$  и  $\Delta_{\text{th}}$ , полученные варьированием толщин имплантированного слоя и оксидной пленки, а также фактора заполнения, сопоставлялись с экспериментальными спектрами  $\psi_{\text{экс}}$  и  $\Delta_{\text{экс}}$ . Толщина естественного слоя оксида кремния 2—5 нм.

На рис. 1 показаны дисперсионные зависимости  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  кристаллического и аморфного кремния [10], из которых видны их количественные различия в исследуемом диапазоне 380—820 нм. Это позволило обеспечить в настоящей работе достаточную точность эллипсометрических измерений.

Структурные кристаллографические данные получены методом ДОЭ на высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss), оснащенный детектором ДОЭ NordLys HKL (Oxford Instruments), в Междисциплинарном центре “Аналитическая микроскопия” КФУ. При проведении ДОЭ-измерений использованы следующие режимы работы электронного микроскопа: ускоряющее напряжение падающих на образец электронов 20 кэВ, зондовый ток 600 пА, рабочее

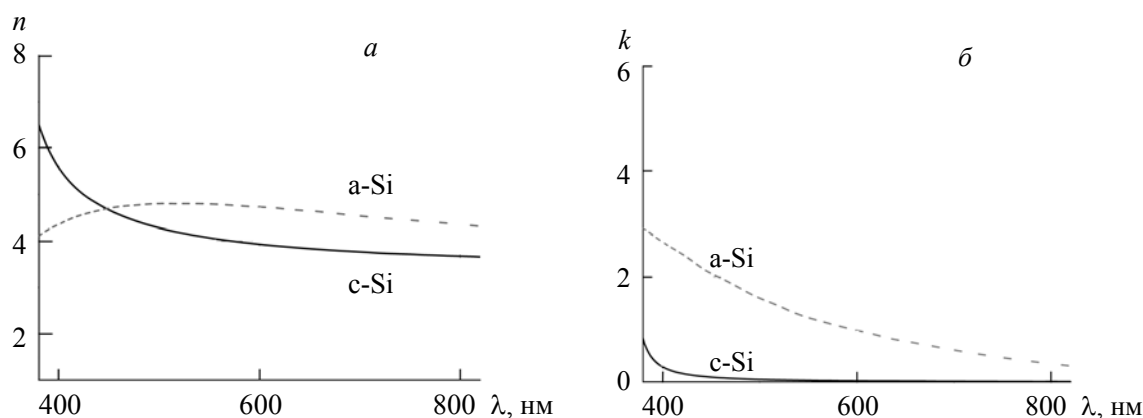


Рис. 1. Дисперсионные зависимости показателя преломления (а) и коэффициента поглощения (б) кристаллического и аморфного кремния [10]

расстояние между объективной линзой и поверхностью образца 9.6 мм. Для достижения оптимальных условий эксперимента и сбора максимума отраженных электронов на детекторе ДОО образец устанавливался под углом  $70^\circ$  относительно нормали падающего потока зондирующих электронов. Анализ ДОО-изображений проведен с помощью компьютерной программы Aztec 2.1.

**Результаты и их обсуждение.** В силу специфических особенностей метода ионной имплантации распределение имплантированных ионов в облучаемом материале неоднородно по глубине. С помощью компьютерной программы SRIM-2011 [11] установлено, что в начальный период облучения в приповерхностной области кремния накапливаются атомы серебра с максимумом статистического распределения концентрации по гауссовой кривой на глубине  $R_p \sim 23.4$  нм, разброс пробега ионов от  $R_p$  составляет  $\Delta R_p \sim 7.1$  нм.

Масса падающего иона  $^{108}\text{Ag}^+$  заметно превышает массу атома кремния  $^{28}\text{Si}$ . В этом случае процесс образования аморфного слоя идет по гетерогенному механизму, согласно которому аморфный слой формируется в результате перекрытия локальных разупорядоченных областей, образованных в результате падения отдельных ионов  $\text{Ag}^+$ . При этом количество смещенных атомов кремния из равновесных положений в кристаллической решетке на один падающий ион  $\text{Ag}^+$  с энергией 30 кэВ, рассчитанное по формуле Кинчина—Пиза [12], составляет  $\sim 1000$ . Гомогенный механизм аморфизации на практике рассматривается, когда масса внедряемого иона меньше массы атома мишени [13], как, например, это описывалось с помощью СЭ для аморфизации кремния при имплантации ионами  $\text{Co}^+$  [5]. К сожалению, полученные в настоящей работе результаты по измерению СЭ кремния, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$ , сложно сопоставлять с литературными данными, поскольку сведения для низкоэнергетической имплантации кремния отсутствуют. Кроме [5] можно лишь упомянуть работу [6], в которой с помощью СЭ анализировались образцы кремния, имплантированные ионами  $\text{As}^+$  с энергией 30—40 кэВ, однако данный ион также уступает по массе иону  $\text{Ag}^+$ .

Совокупные результаты измерений и расчетов для имплантированных кремниевых пластин по данным СЭ в виде зависимости толщины аморфизованного слоя кремния от дозы имплантации ионов  $\text{Ag}^+$  представлены на рис. 2. Видно, что в интервале доз имплантации  $6.24 \cdot 10^{12}$ — $6.24 \cdot 10^{13}$  ион/см<sup>2</sup> постепенно увеличивается процентное содержание аморфного кремния в приповерхностном слое толщиной  $\sim 23$ — $25$  нм до состояния его полной аморфизации. При дальнейшем повышении дозы имплантации толщина слоя, подвергнутого полной аморфизации, увеличивается до  $\sim 55$  нм при дозе имплантации  $6.24 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, что достаточно хорошо согласуется с расчетной толщиной имплантированного слоя  $R_p + 2\Delta R_p = 37.6$  нм, оцененной по программе SRIM-2011. Поскольку каждый имплантированный ион  $\text{Ag}^+$  в кремнии является независимым центром локального зарождения разрастающейся разупорядоченной области, очевидно, что толщина аморфизованного слоя несколько превышает расчетную толщину, определяемую профилем ионов  $\text{Ag}^+$ .

На рис. 3 представлены результаты СЭ для кремниевых пластин, имплантированных ионами  $\text{Ag}^+$  дозами  $6.24 \cdot 10^{13}$  и  $1.87 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> с различной плотностью ионного тока. Как следует из полученных результатов, увеличение плотности ионного тока ведет к тому, что аморфизация кремния наступает при меньшей дозе имплантации. Данный факт можно объяснить на основе модели перехода кремния в аморфное состояние в зависимости от условий имплантации, рассмотренной в [13—16].

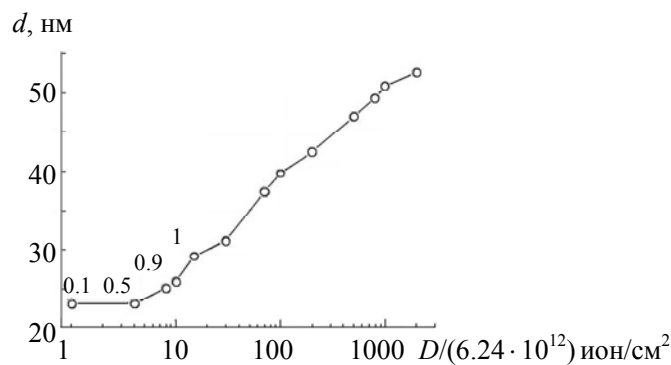


Рис. 2. Зависимость толщины  $d$  аморфизованного слоя кремния от дозы имплантации ионов  $\text{Ag}^+$  по данным СЭ; указаны факторы заполнения аморфной фазы кремния в имплантированном слое, определяемые при моделировании спектров СЭ

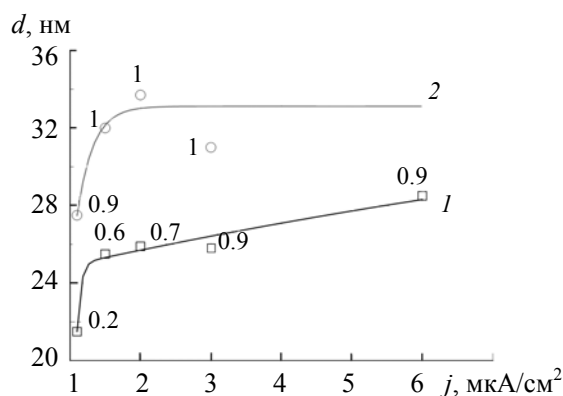


Рис. 3. Зависимость толщины аморфизованного слоя кремния от плотности ионного тока для доз имплантации ионов  $\text{Ag}^+$   $6.24 \cdot 10^{13}$  (1) и  $1.87 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> (2) по данным СЭ; указаны факторы заполнения аморфной фазы кремния

Согласно этой модели, в аморфизации участвуют несколько типов дефектов, различающихся по термической стабильности и коэффициенту диффузии. Установлено, что кроме вакансий в имплантируемом слое образуется ряд других дефектов вакансионного и междоузельного типов, имеющих температуру отжига от 150 до 750 К. При малых плотностях ионного тока происходит отжиг части дефектов, стабильных в интервале температур до температуры образца во время имплантации, и доза аморфизации сравнительно велика. С увеличением плотности ионного тока, но при условии, что не происходит разогрева образца пучком ионов, скорость генерации новых дефектов сопоставима со скоростью их аннигиляции, скорость накопления дефектов в имплантируемом слое увеличивается и доза аморфизации уменьшается.

На рис. 4 представлены ДОЭ-картины как необлученного кремния, так и образцов, имплантированных в интервале малых доз ( $6.24 \cdot 10^{12}$ — $6.24 \cdot 10^{13}$  ион/см<sup>2</sup>), анализируемые методом СЭ. Как видно, ДОЭ-картины содержат линии Кикучи, отражающие кристаллическую структуру (100) кремния. С ростом дозы имплантации происходит постепенное размытие и исчезновение картины с линиями Кикучи, сопровождающееся появлением диффузных колец, относящихся к аморфной фазе.

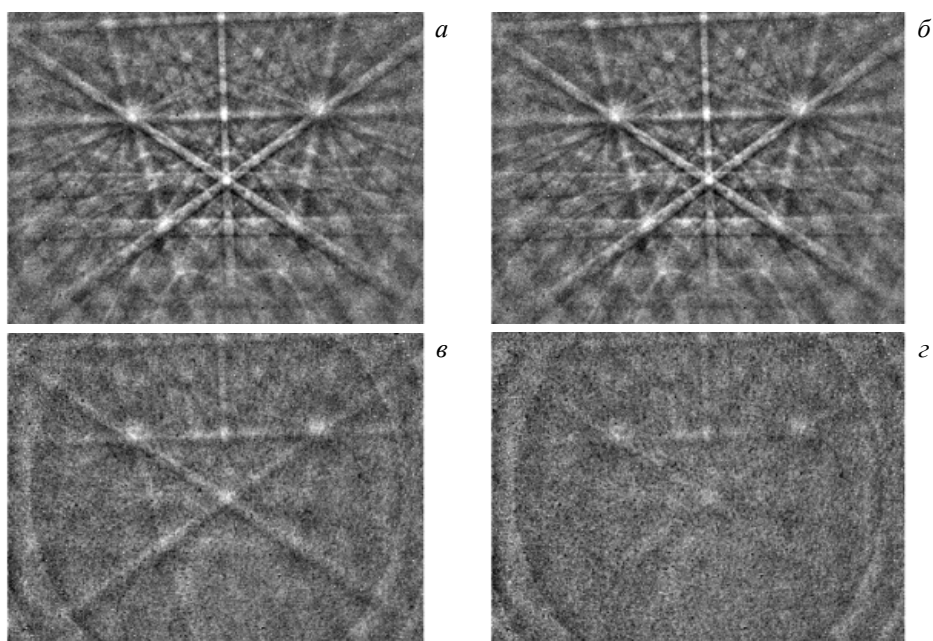


Рис. 4. ДОЭ-картины необлученного кремния (а) и образцов, имплантированных ионами  $\text{Ag}^+$  дозами  $6.24 \cdot 10^{12}$  (б),  $5 \cdot 10^{13}$  (в) и  $6.24 \cdot 10^{13}$  ион/см<sup>2</sup> (г)

Очевидно, что наблюдаемые размытие и исчезновение линий Кикучи с ростом дозы имплантации ионами  $\text{Ag}^+$  отражают факт последовательного разрушения кристаллической структуры поверхностного слоя кремния вплоть до полной его аморфизации. При дозе  $6.3 \cdot 10^{13}$  ион/см<sup>2</sup>, соответствующей практически полной аморфизации кремния по данным эллипсометрии (фактор заполнения аморфной фазы 0.9), на ДОЭ-картине линии Кикучи почти не видны (рис. 4, з). Просматриваются лишь остаточные фрагменты линий Кикучи, являющихся сигналом от подложки кремния, поскольку глубина зондирования электронами при ДОЭ-измерении превышает толщину имплантированного слоя [9].

**Заключение.** Методами спектральной эллипсометрии и дифракции отраженных электронов проведен сравнительный структурный анализ поверхностных слоев кремния, имплантированных малыми дозами ионов  $\text{Ag}^+$ . Показано, что при дозе имплантации  $6.24 \cdot 10^{13}$  ион/см<sup>2</sup> на поверхности кремния образуется аморфный слой толщиной ~25 нм. При повышении дозы облучения до  $6.24 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> толщина аморфного слоя увеличивается до ~55 нм. Наблюдаемое изменение толщины имплантированного слоя сопровождается, по данным дифракции отраженных электронов, разупорядочением кристаллической решетки и его аморфизацией. Приведенные примеры демонстрируют эффективность совместного использования методов спектральной эллипсометрии и дифракции отраженных электронов для характеристики имплантированных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-02-12012\_офи) УМНИК и госзадание на НИР “Проект-14-75”.

- [1] А. Л. Степанов, В. И. Нуждин, В. Ф. Валеев, Ю. Н. Осин. Способ изготовления пористого кремния, патент РФ № 2547515 (2015)
- [2] A. L. Stepanov, V. I. Nuzhdin, V. F. Valeev, V. V. Vorobev, T. S. Kavetsky, Y. N. Osin. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **40** (2015) 155—164
- [3] P. Petrik, O. Polga, M. Fried, T. Lohner, N. Q. Khanh, J. Gyulai. *J. Appl. Phys.*, **93** (2003) 1987—1990
- [4] D. Shamiryanyan, D. V. Likhachev. In “Ion Implantation”, Ed. M. Goorsky, InTech (2012) 89—104
- [5] V. V. Bazarov, V. F. Valeev, V. I. Nuzhdin, Y. N. Osin, G. G. Gumarov, A. L. Stepanov. *Solid State Phenom.*, **233-234** (2015) 526—529
- [6] A. Szekeres, S. Alexandrova, P. Petrik, B. Fodor, S. Bakalova. *Appl. Surf. Sci.*, **281** (2013) 105 – 108
- [7] S. Shibata, Y. Nambu, R. Etoh, G. Fuse. *Proc. Int. Conf. Ion Implantation Technology, Kyoto, Japan, June 22—26, 1998*, **1** (1999) 465—467
- [8] Метод дифракции отраженных электронов в материаловедении, под ред. А. Шварца, М. Кумара, Б. Адамса, Москва, Техносфера (2014)
- [9] В. В. Воробьев, Ю. Н. Осин, М. А. Ермаков, В. Ф. Валеев, В. И. Нуждин, А. Л. Степанов. *Нанотехнологии: наука и производство*, **1** (2015) 42—52
- [10] В. И. Гавриленко, А. М. Грехов, Д. В. Корбутяк, В. Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников. Справочник*, Киев, Наукова думка (1987)
- [11] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, M. D. Ziegler. *SRIM. The Stopping and Range of Ions in Matter*, SRIM Company (2008); [www.srim.org](http://www.srim.org)
- [12] X. Риссел, И. Руге. *Ионная имплантация*, Москва, Наука (1983)
- [13] L. Pelaz, L. A. Marqués, J. Barbolla. *J. Appl. Phys.*, **96** (2004) 5947—5976
- [14] П. В. Жуковский. *ФТП*, **26** (1992) 150—158
- [15] А. Р. Челябинский, Ф. Ф. Комаров. *УФН*, **173** (2003) 813—846
- [16] Д. И. Тетельбаум, Ю. А. Менделева. *Наноструктурирование кремния ионными пучками*, Нижний Новгород, ННГУ (2007)