

X 射线衍射动力学理论研究 As⁺注入 Si

马德录 李晓舟 毛晓峰 高雅君

(辽宁大学物理系 沈阳 110033)

摘要 本文用 DCD 法测量了注入能量为 160keV, 剂量为 $1 \times 10^{14} \sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 退火温度为 500~700°C 的 As⁺注入 Si(111) 的 Rocking curve。在建立台阶模型和分布函数的基础上, 用 XRD 动力学理论和最小二乘法拟合实验曲线, 得到晶格应变随注入深度的变化, 以及在不同退火温度下的恢复情况。实验发现, 剂量为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、600°C 退火, Rocking curve 出现双峰, 说明有固相外延层形成。剂量大于 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 呈现了非晶特性。

PACC: 6110, 6170T, 8140E

1 引言

XRD 是研究晶体结构及离子注入辐射损伤的有效手段^[1], 为进一步提高灵敏度, 近年来又发展了 DCD 法。V. C. Speriosu 等人^[2]首先要 XRD 运动学理论拟合了 Ne⁺注入磁泡的 Rocking curve, 计算出离子注入引起的应变分布。我们^[3]用 XRD 运动学理论拟合了 Ne⁺注入 Si 的 Rocking curve, 计算了晶格应变随注入深度, 剂量和退火温度的变化。XRD 运动学理论只考虑了 X 射线的一次散射, 并认为散射波强度在晶体中是不变的。实际上, 晶体内的散射过程不限于 1 次和 2 次, 可发生多次。并且入射线和散射线可相互作用且发生耦合, 考虑这些复杂的散射过程就是 XRD 的动力学理论。本文用 XRD 动力学理论, 建立了台阶模型, 选用分段试探应变函数, 自编计算程序, 对 As⁺注入 Si DCD 的 Rocking curve 进行拟合, 得到了晶格应变随注入深度的变化及随退火温度的恢复情况。

2 实验

2.1 样品的制备

离子注入样品采用 Si 单晶片, N 型, <111> 取向, 电阻率 $3 \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$, 表面抛光, 正常清洗。为避免沟道效应, 偏<111>7°角注入。注入是在电子部 47 所美国 NV3204 离子注入机上进行的。我们取能量 160keV, 剂量 $1 \times 10^{14} \sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 。注入后的样品在氮气氛下热退

马德录 男, 1940 年生, 教授, 主要从事表面物理、离子注入方面的教学科研工作
1995 年 7 月 23 日收到初稿, 1995 年 11 月 5 日收到修改稿

火 30 分钟。退火温度 500~700℃。

2.2 DCD 实验

DCD 实验是在中国科学院半导体研究所改装的日本理学 X 射线衍射仪上进行的, 取 Cu 靶, K_{α} 辐射, $\lambda=0.15405\text{nm}$. 该机可测量的最佳半宽度 6''. X 衍射曲线在绘图仪上给出,

步进速度 10mm/min, 扫描速度 $\frac{1}{16}^\circ/\text{min}$ 、量程 4000cps/s. 双晶衍射仪与普通衍射仪的区别是在样品前面加一高纯硅(422)单色器, 以获得高单色性, 高平行性的偏振 X 射线, 适合分析近完整晶体, 工作原理如图 1 所示.

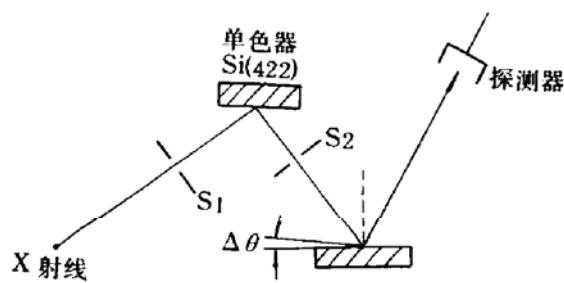


图 1

3 理论

3.1 Takagi-Taupin 方程^[4]

$$i \frac{\lambda}{\pi} \vec{\beta}_0 \cdot \Delta \vec{D}_0(\vec{r}) = \Phi_0 \vec{D}_0(\vec{r}) + \Phi_H \vec{D}_H(\vec{r}) \quad (1)$$

$$i \frac{\lambda}{\pi} \vec{\beta}_H \cdot \Delta \vec{D}_H(\vec{r}) = \Phi_0 \vec{D}_H(\vec{r}) + \Phi_H \vec{D}_0(\vec{r}) - \alpha_H \vec{D}_H(\vec{r}) \quad (2)$$

式中 $\vec{D}_{0,H}(\vec{r})$ 分别为入射波和反射波的复振幅; $\vec{\beta}_{0,H}$ 分别为入射波和反射波的波矢.

$$\Phi_{0,H} = - \frac{e^2}{mc^2} \frac{\lambda^2}{\pi} \frac{F_{0,H}}{V_c} \quad (3)$$

式中 $F_{0,H}$ 分别为入射波和反射波的结构因子; V_c 为单位晶胞的体积.

$$\alpha_H = -2(\theta - \theta_B) \sin \theta_B \quad (4)$$

式中 θ 为散射角; θ_B 为 Bragg 角.

3.2 晶格应变

Klar 和 Rustichell^[5] 将上述方程简化为:

$$i \frac{dx}{dA} = (1 + ik)x^2 - 2(y + ig)x + (1 + ik) \quad (5)$$

$$A = R_e f(\varphi) \lambda t / V_c \sin \theta_B = Qt \quad (6)$$

式中 R_e 为电子经典半径; t 为注入深度.

$$f(\varphi) = f'(\varphi) + i f''(\varphi) \quad (7)$$

$$g = -f''(\varphi) / f'(\varphi) \quad (8)$$

$$k = f''(\varphi) / f(\varphi) \quad (9)$$

在对称 Bragg 情况下, 晶体 Bragg 条件的偏差:

$$y = \frac{\pi V_c \sin^2 \theta_B}{\lambda^2 R_e f(\varphi)} \Delta \theta - f'(0) / f'(\varphi) \quad (10)$$

上式仅适用于完整晶体, 设晶体只有纵向晶格应变, 则:

$$y(t) = \frac{\pi V_c \sin^2 \theta_B}{\lambda^2 R_e f(\varphi)} [\Delta \theta + W(t) \operatorname{tg} \theta_B] - f'(0) / f'(\varphi) \quad (11)$$

式中 $W(t)$ 为晶格应变, 对(5)式积分:

$$x(t) = \frac{Sx(t, \Delta\theta) + i[B + cx(t, \Delta\theta)]\operatorname{tg}[\theta S(t - t_0)]}{S - i[C + Bx(t, \Delta\theta)]\operatorname{tg}[QS(t - t_0)]} \quad (12)$$

式中 $B = 1 + ik, C = y + ig, S = \sqrt{C^2 - B^2}$.

3.3 台阶模型, 分段函数

在注入层内部, 晶格应变是注入深度的函数, 但只要将注入层分成很多薄层, 每一薄层的应变可看成均匀的, 这就是台阶模型, 如图 2 所示. 设第 j 层应变为 W_j , 取分段应变函数:

$$W_j(t) = \begin{cases} b_1t + b_2 & t < b_4 \\ b_3 \exp\{-[(t - b_4)/b_5]^2\} & t > b_4 \end{cases} \quad (13)$$

代入(11)、(12)式得:

$$y_j(t) = \frac{\pi V_c \sin^2 \theta_B}{\lambda^2 R_e f'(\varphi)} [\Delta\theta + W_j(t) \operatorname{tg} \theta_B] - f'(0)/f(\varphi) \quad (14)$$

$$x_j(t) = \frac{SX_{j-1}(t, \Delta\theta) + i[B + CX_{j-1}(t, \Delta\theta)]\operatorname{tg}[QS(t - t_0)]}{S - i[C + Bx_{j-1}(t, \Delta\theta)]\operatorname{tg}[QS(t - t_0)]} \quad (15)$$

3.4 计算方法, 初始条件

$$x(t_0) = x_0 = -B/C = \sqrt{C^2 - B^2} \quad (16)$$

样品表面的反射率为 $|x(t_0)|^2$, 对 Si(111):

$$\varphi_0 = -\frac{\lambda^2 F(0)}{\pi V_c}, \quad \varphi_H = -\frac{\lambda^2 F(H)}{\pi V_c} \quad (17)$$

式中 $F(0)$ 和 $F(H)$ 分别为 $R_e F_H^0$ 和 $R_e F_H$. James^[6]指出, 对弱吸收和非极比晶体:

$$f''(\varphi) = f''(0) = -\frac{\mu\lambda}{2\pi} \quad (18)$$

式中 μ 为线性吸收系数, 对称 Bragg 情况 $b = -1, F(0) = 3.36 \times 10^{-12} \text{ cm}, F(H) = 2.38 \times 10^{-12} \text{ cm}, V_c = 1.59 \times 10^{-22} \text{ cm}^3, \varphi(0) = f'(0) = -7.92 \times 10^{-6}, \varphi_H = f'(H) = -7.92 \times 10^{-6}, f''(0) = f''(H) = -9.8039 \times 10^{-12}, k = 1.2377 \times 10^{-6}, g = 1.2377 \times 10^{-6}$. 采用自编程序, 用阻尼最小二乘法, Jacobi 矩阵中的偏导数由二点割线法求出, 目标函数选用:

$$I[b_1 \dots b_5, \Delta\theta] = N[I_{\text{cal}}(b_1 \dots b_5, \Delta\theta) - I_{\text{exp}}(\Delta\theta)] \quad (19)$$

式中 N 为权重因子.

4 结果与讨论

我们对同一能量, 不同剂量, 不同退火温度下样品的 DCD Rocking curve 进行拟合. 由于硅晶体高剂量注入会出现非晶性质, 杂质浓度分布不对称, 所以选线性函数和高斯函数构成的分段函数做为试探应变函数. 拟合情况如图 3 所示, 图中实线为 X 衍射的实验曲线, 虚线为理论拟合曲线. 剂量为 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}, 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 和 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 的拟合情况如图 3(a)、

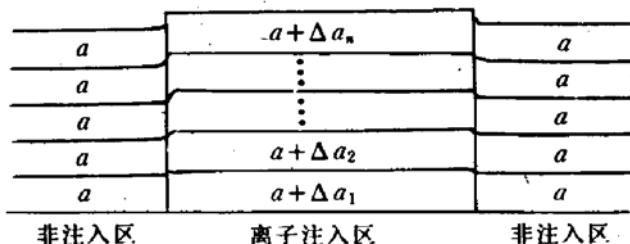


图 2

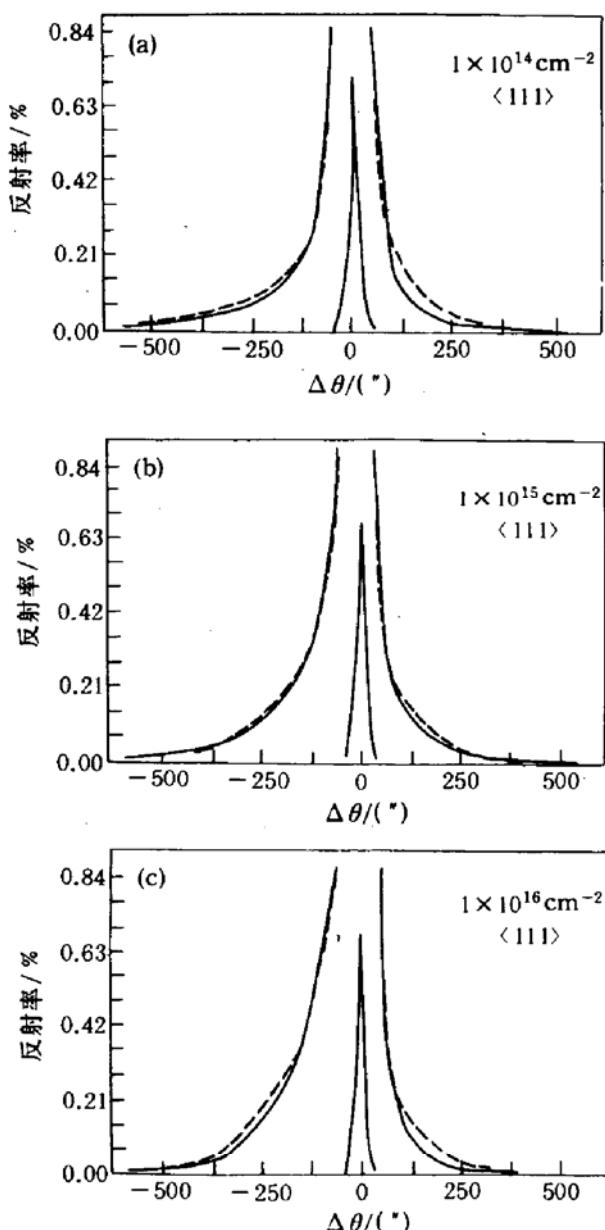


图 3

非晶体,对各向异性的单晶 Si 误差较大.

图 5(a)、(b)、(c)分别为剂量 1×10^{14} , 1×10^{15} 和 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 在不同退火条件下的应变分布. 从图 5(a)上看出, 应变的最大值随退火温度的增加而减小. 退火温度为 500°C , 600°C , 700°C 时, 相应应变最大值为 1.50×10^{-3} , 1.25×10^{-3} , 1.01×10^{-3} . 由于热扩散, 损伤层的深度随退火温度的增高而略增大, 应变最大值的深度分别为 90nm , 100nm , 110nm . 经 700°C 退火后, 应变减小为原来的 $1/2$ 左右. 图 5(b)、5(c)为剂量 1×10^{15} , $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 不同退火温度下的情况, 从图上看出与图 5(a)的情况大致相

(b)、(c)所示. 从图上看出, 三种剂量衍射曲线的半宽度随剂量的增加而增加, 但实验曲线的高角度方向并没有明显的变化, 变化明显的是低角度方向. 由 $\frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg}\theta_B \cdot \Delta\theta$, $\Delta\theta > 0$ 可知, As^+ 注入 Si 的晶格应变为正值. 这是由于注入 Si 中的 As^+ 既可停在点阵中非正常位置成为填隙式杂质原子; 又可替代点阵上的 Si 原子成为替代式杂质原子. 而 As^+ 的原子半径比 Si 大, 所以晶格增大.

图 4 为不同剂量的 As^+ 注入 Si 应变随深度的分布, 从图上看出随剂量的增加, 损伤层的深度也增加, 最大应变值也相应增加. 剂量为 1×10^{14} , 1×10^{15} 和 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 相应的最大应变值为 1.90×10^{-3} , 2.33×10^{-3} 和 2.64×10^{-3} . 这一结果比 L. Golovin 等人^[7]给出的 0.9×10^{-3} 略大, 这是因为我们注入的能量和剂量都比较大. 晶体表面的应变分别为 0.48×10^{-3} , 1.2×10^{-3} 和 2.1×10^{-3} . 在晶体中, 最大损伤的位置随剂量的增加而略有增加, 其值分别为 98.5nm , 100.5nm 和 105.0nm . 据离子注入射程分布的 LSS 理论, 在同一能量注入的离子射程是相同的, 分布是对称的高斯函数. 但从我们计算结果看, 剂量对射程是有影响的, 原因是 LSS 理论只适用于各向同性的

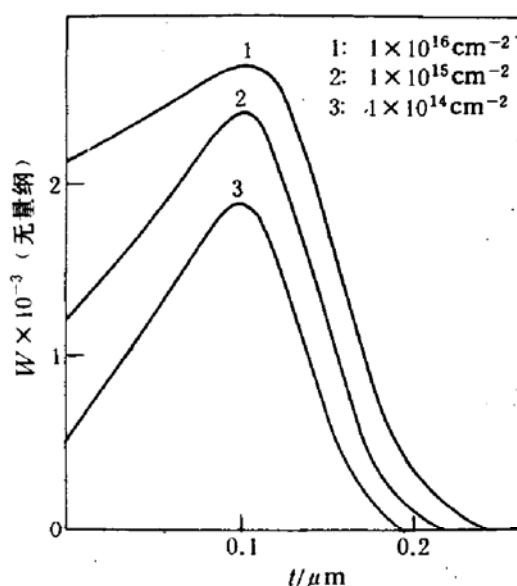


图 4

同,只是由于剂量增大,应变的最大值及其对应的深度都略有增加.

图6为应变最大值与注入剂量的关系,从图上看出应变随剂量近似为线性变化.当剂量为 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$,非线性已很明显.这是因为剂量增加,注入晶体趋于无序,超过临界剂量、辐射损伤趋于饱和,应变随剂量变化缓慢.

剂量为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 的As⁺注入Si经600℃退火的X衍射曲线比较复杂,在 $\Delta\theta$ 方向出现一个新的峰.为提高分辨率,我们对(333)

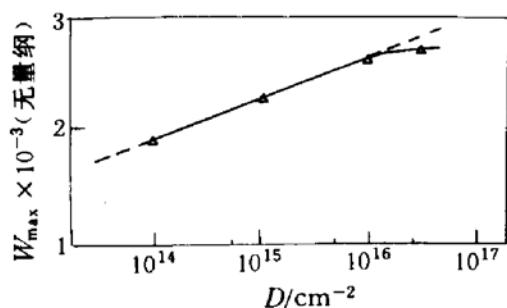


图6

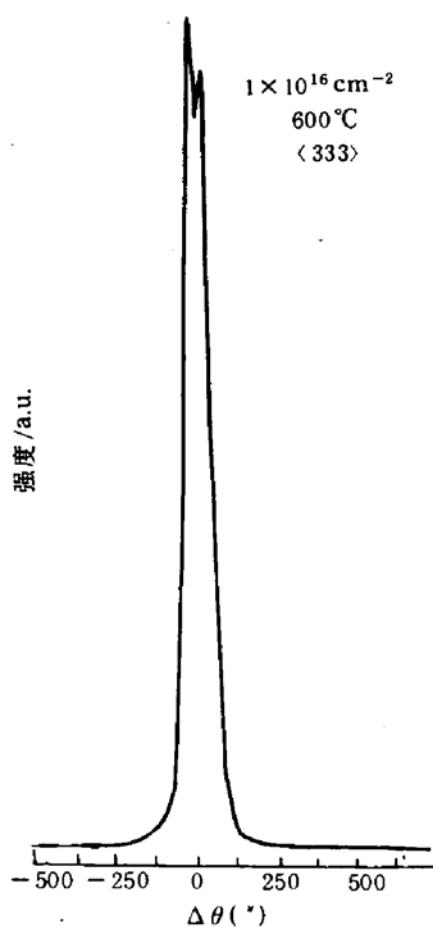


图7

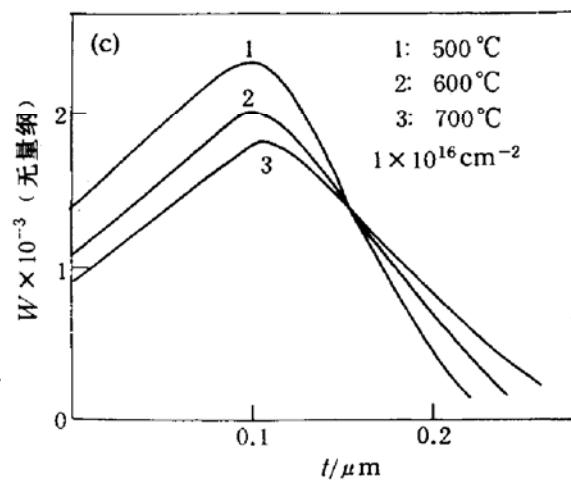
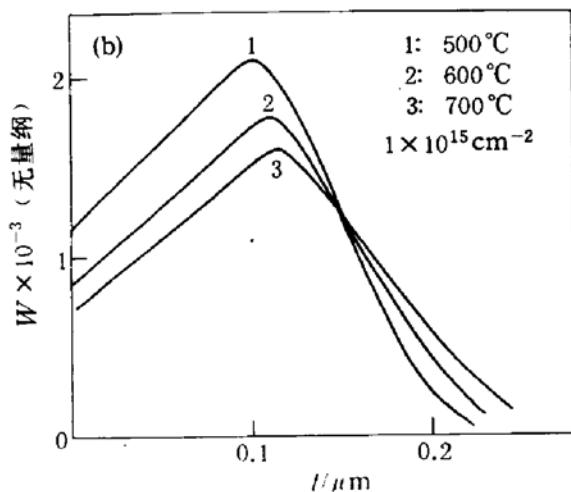
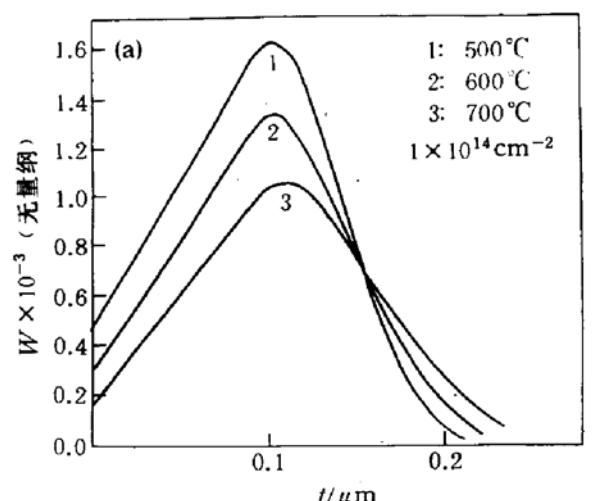


图5

方向的衍射进行测量,如图7所示.同前面的结论相反,As⁺注入Si 600℃退火应变由正值突变为负值.经分析得出这样结论:高剂量As⁺注入Si,600℃退火将出现二个层,一层是正应变,另一层是负应变. $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 是临界剂量,在此剂量开始形成非晶层;600℃是临界温

度,在此温度开始形成固相外延层.这一结果与 M·Horiuchi^[8]电镜观测结果及 L. Csepregi 等人^[9]给出的非晶 Si 低温退火(500~700℃)将形成固相外延层都是一致的.

致谢 本工作得到中科院半导体所庄蔚华研究员和王玉田高级工程师的大力支持和帮助,在此表示衷心的谢意!

参 考 文 献

- [1] 许顺生,X 射线衍射学进展,北京:科学出版社,1986.
- [2] V. S. Speriosu, H. L. Glass and T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **34**(9):539.
- [3] 马德录,尚德颖,于锦华,物理学报,1989,**38**(4):579.
- [4] S. Takagi, *Acta Cryst.*, 1962, **15**:1311.
- [5] B. Klar *et al.*, *Nuovo Cimento*, 1973, **13B**:249.
- [6] R. W. James, *Solid State Phys.*, 1963, **15**:132.
- [7] A. L. Glovin *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (A)*, 1985, **88**:505.
- [8] M. Horiuchi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**(6):2238.
- [9] L. Csepregi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**(10):4234.

Dynamical X-Ray Diffraction Theory Study of As⁺ Implanted Si

Ma Delu, Li Xiaozhou, Mao Xiaofeng and Gao Yajun

(Department of Physics, Liaoning University, Shenyang 110033)

Received 23 July 1995, revised manuscript received 5 November 1995

Abstract X-ray double crystal diffraction method is used to measure the rocking curve of As⁺ implanted Si<111> implanted at energy of 160 keV, with different doses ranging from 1×10^{14} to $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and annealed at temperatures ranging from 500℃ to 700℃. On the basis of multilayer model and strain function, the diffraction profiles were simulated by the dynamical theory and the least square fit method to obtain strain distributions as a function of depth and process of recovering at different temperatures. For the rocking curve of the sample implanted with dose of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, annealed at 600℃, there are two peaks. It suggests that a solid-phase epitaxial layer is formed. The implanted layer presents amorphous character when the doses reach $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

PACC: 6110, 6170T, 8140E