

P⁺注入硅损伤层的椭圆偏振术研究*

钱佑华 陈良尧 张继昌
(复旦大学物理系) (上海师范学院物理系)

提 要

用椭圆偏振术研究了不同剂量 P⁺注入硅样品损伤层的复折射率 $\tilde{n} = n - ik$ 。提出一个简单的模型对折射率 n 在临界剂量处出现峰值作了唯象的解释。

引 言

离子注入造成半导体衬底晶格损伤。晶格损伤度强烈地依赖于注入剂量。随着剂量的增高,注入层的某一部分或大部将转变为无定形。晶格损伤直接影响退火条件的选择,因此晶格损伤及其与注入剂量关系的研究,具有实用上的重要意义。研究损伤层性质的传统方法有背散射沟道效应,电子自旋共振和扫描电镜等。光学方法中则以吸收和反射测量为主^{[1][2]}。物质的光学常数是一个结构灵敏的量,注入损伤导致光学常数一系列具特征的显著变化。椭圆偏振术较之一般的吸收或反射法的优点在于:进行一次测量而不必求助于 Kramers-Kronig 变换,即可同时获得测量对象的复光学常数 $\tilde{n} = n - ik$ 。据此,不仅可以求得反射率,而且可进一步得到复介电函数 $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2$,联系到物质的电子结构,Nakamura 等^[3]最早报道了用椭圆偏振法研究硅的离子注入层光学常数与剂量的关系及退火效应。本工作在用椭偏术检测离子注入剂量及其均匀性的过程中,也观察到折射率 n 和消光系数 k 令人感兴趣的变化规律。这里报道了有关的实验结果,并提出一个简单的模型,对观察到的规律作了初步的唯象分析。

实 验

本工作采用〈111〉晶向的 P 型硅片,电阻率 8—13 Ω·cm。硅片从同一硅锭切下,用常规化学抛光工艺,在一次操作中抛光成镜面。在室温下,以与束流成 7° 倾角注入 P⁺离子,注入能量 80 keV,剂量率 $\sim 0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 。9 个样品的剂量 ϕ 分别为 1×10^{13} , 3×10^{13} , 7×10^{13} , 1×10^{14} , 3×10^{14} , 7×10^{14} , 1×10^{15} , 3×10^{15} , $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 。样品用 HF 漂除天然氧化膜后,立即用 PCSA 类型半自动椭偏仪进行测量,角度读数精度为 0.01°。粗略估计在测量过程中重新生长的天然氧化膜厚度不超过 15 Å。仪器光源波长为 6328 Å,光束以 70° 入射。得到椭偏参数 ϕ , Δ 后,以二相近似模型编程计算样品的 n 和 k 。

* 1980 年 7 月 21 日收到。

基 本 原 理

本文测得 n 和 κ 随剂量的变化,与 Nakamura 等的结果具有类似的特征。简言之,消光系数 κ 随剂量而单调上升;折射率 n 则在 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 以下的低剂量范围变化不明显。随剂量的增大, n 开始很快增高,在 $7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 下达到峰值,接着在高剂量下又急剧降低。该峰值剂量引人注目地与 He^+ 背散射和反射率测得的损伤层向无定形转变的临界剂量彼此一致。

Nakamura 等对上述实验规律包括 κ 的单调上升和 n 峰值的出现未作任何解释。他们只是指出,应该从损伤增加以至无定形化的注入层能带结构变化来加以阐明。鉴于高能粒子轰击损伤引致的无定形态电子结构的特殊复杂性,目前就实验现象作一些唯象的分析是有意义的。

众所周知^[1],以适当能量注入半导体中的离子,其浓度 N 按距离表面的深度 x 的分布近似呈高斯型,表为:

$$N(x) = N_0 \exp [-(x - R_p)^2 / 2(\Delta R_p)^2] \quad (1)$$

R_p ——投影射程, ΔR_p ——射程歧离, N_0 ——峰值浓度(位于 $x = R_p$ 处)。对于硅中注 P^+ 的情况, R_p 、 ΔR_p 均有相对成熟的公认数据可查^[5]。按照 Gibbons 模型,对于质量大于硅原子的重离子注入,每一离子均导致一定的损伤区,在这些损伤区内,结构转变为无定形。通常所谓的无定形层,是孤立损伤区重叠连接成片的结果^[6]。设 $A_a(x)$ 表示 x 处截面孤立无定形区面积的总和, A_0 表示样品面积,则损伤度定义为:

$$D(x) = \frac{A_a(x)}{A_0} \quad (2)$$

显然,当 $D(x) \approx 1$ 时, x 处的衬底结构便无定形化。研究表明,在剂量不是很高的情况下,损伤度的分布也属于足够良好的高斯分布^[7]:

$$D(x) = D_0 \exp [-(x - R_D)^2 / 2(\Delta R_D)^2] \quad (3)$$

其中 R_D ——损伤峰深度, $R_D < R_p$, 例如 50 keV P^+ 注入 $\langle 111 \rangle$ 硅,

$$R_D \approx \frac{2}{3} R_p.$$

$\sqrt{2} \Delta R_D$ ——损伤度分布的半宽,一般 $\Delta R_D \leq \Delta R_p$ 。 D_0 ——损伤峰的损伤度,以指数形式依赖于注入剂量 ϕ :

$$D_0 = 1 - \exp(-A_i \phi) \quad (4)$$

这里 A_i 表示将一个注入离子所产生的无定形损伤区理想地看作一个圆柱体时,此圆柱体的底面在衬底表面上的投影面积。显然 A_i 对于某品种的离子应是常数。例如硅中以 40 keV 能量注入 Sb^+ 时, $A_i \approx (19 \text{ \AA})^2$ ^[6]。

晶态硅对于 $\lambda=6328 \text{ \AA}$ (光子能量 $h\nu \sim 1.96 \text{ eV}$) 光波的吸收是较弱的,这是因为这个能量不足以引起显著的布里渊区临界点带间跃迁。离子注入在禁带中引进缺陷能级。剂量增高,带边向禁带伸展,形成定域态。扩展态与定域态之间以及定域态与定域态之间的光跃迁显然将随剂量增加而增强,因而 κ 随剂量不断上升是可以定性理解的。从实验测定

的 κ , 通过

$$L = \frac{\lambda}{4\pi\kappa} \quad (5)$$

可计算入射光波对各剂量样品的透入深度 L (光对损伤层的取样深度)。

折射率 n 的微观含义较为间接。作为一个宏观参数, 它描述的是光在不均匀媒质中的传播特征。离子注入损伤层对于光传播来说, 是一种按高斯型分布连续变化的不均匀媒质。测量所得的 n , 实际上是该光波在透入深度 L 内的折射率平均值。令 $\Delta n(\phi)$ 表示注入引起的折射率改变, 则

$$n(\phi) = n_0 + \Delta n(\phi) \quad (6)$$

n_0 ——衬底原来的折射率。设想以 $\frac{\partial}{\partial x} D_\phi(x)$ 描写损伤层的不均匀性, 并假定

$$\Delta n(\phi) = \Lambda \left\langle \frac{\partial}{\partial x} D_\phi(x) \right\rangle \quad (7)$$

其中 $\left\langle \frac{\partial}{\partial x} D_\phi(x) \right\rangle$ 表示损伤梯度在 L 内的平均值, 比例系数 Λ 是一个依赖于注入条件、衬底情况和离子品种等的特征长度。据此, 从(3)(4)(5)式计算平均损伤梯度后, 即可得出注入剂量 ϕ 时的 Δn 。用可靠的 R_D 、 ΔR_D 数据, 并对高剂量下的 R_D 加以必要的修正, 计算结果较满意地拟合了实验曲线。从中定出的 P^+ 在硅中的 A_i 值是合理的。

结 果 与 讨 论

图 1(a) 为基于上述模型计算的 $n(\phi)$ 曲线, 实验点子同时标出在图中。图 1(b) 为测量的 κ 曲线, 各样品的 L 值即据此通过(5)式算得。计算的数据列于表(1), 其中

$$\begin{aligned} \eta &= (L - R_D)/\sqrt{2} \Delta R_D, \\ \eta_0 &= R_D/\sqrt{2} \Delta R_D \\ \Delta n(\phi) &= (1 - e^{-A_i \phi}) \frac{\Lambda}{L} [e^{-\eta^2} - e^{-\eta_0^2}], \end{aligned}$$

实验误差来源主要有样品表面可能残留的加工损伤, 注入剂量不准确和不均匀等, 通过多次测量求平均予以消除。

(一) 从结果看, 计算与实验之间的符合是较好的。尤其在折射率峰值附近二者基本一致, 这是因为在这些剂量下, 损伤度的分布以更佳的程度符合(3)式。峰值剂量 $7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 与 P^+ 注入硅的临界剂量完全符合, 它所对应的高斯分布峰值为 $D_0 = 0.99$ 。这说明在此剂量下, 位于 $x = R_D = 670 \text{ \AA}$ 处附近的截面上, 孤立的无定形区首先交迭成整片的无定形层, 实现了结构的转变。所以, 以折射率为确定临界剂量的依据, 具有相当明确的物理图景。

上述模型显然不能概括当 $\phi > 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 时 $\Delta n < 0$ 的实验事实。本文测得 $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 高剂量下的 n 仅为 3.55, 比晶态硅在 6328 \AA 时的折射率 3.9 反而小得多。联系到此时光波透入深度只有 263 \AA , 而且消光系数 κ 呈现继续上升的趋势, 似乎表明衬底表层在转变为无定形后, 随着剂量的进一步增高, 结构仍不断发生变化, 开始具有合金的特征。附带指出, Nakamura 等的测量结果只当注入温度低于室温时才出现高剂量下

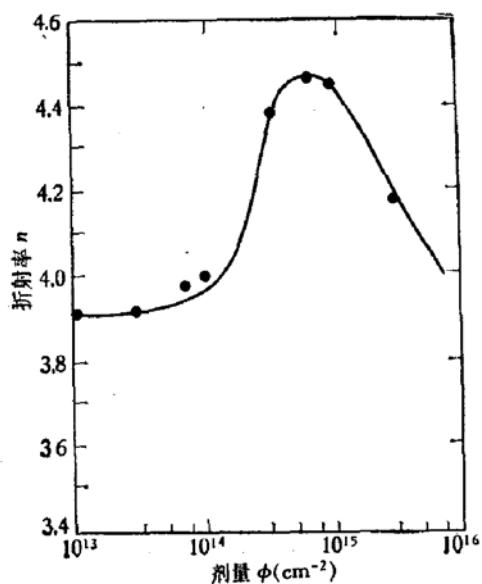


图 1 (a) 折射率 n 作为 P^+ 注入剂量中的函数
80 keV, 300 K, $\lambda = 6328 \text{\AA}$
··· 实验 — 计算

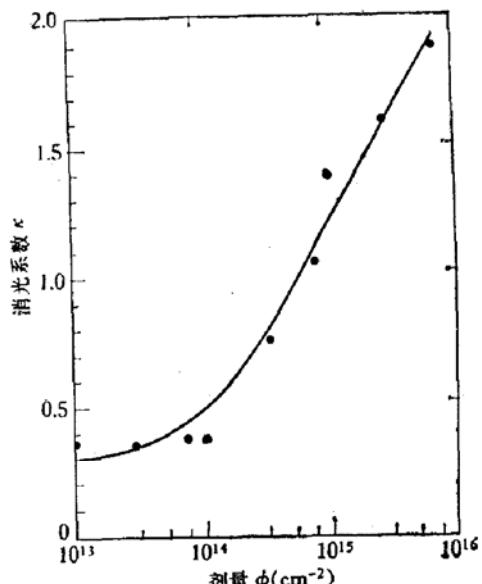


图 1 (b) 消光系数 κ 作为 P^+ 注入剂量中的函数
80 keV
300 K, $\lambda = 6328 \text{\AA}$

表 1 由(3)–(7)式计算不同剂量中时的折射率 n 值及与实验测量值的比较

$\phi(\text{cm}^{-2})$	1×10^{14}	2×10^{14}	3×10^{14}	5×10^{14}	7×10^{14}	1×10^{15}	2×10^{15}	3×10^{15}	7×10^{15}
κ	0.48	0.65	0.76	0.96	1.09	1.21	1.47	1.60	1.92
$L(\text{\AA})$	1050	775	663	525	462	417	343	315	263
$R_D(\text{\AA})$	670	670	670	670	670	670	740	790	880
$e^{-\eta^2} - e^{-\eta_0^2}$	0.22	0.86	0.92	0.81	0.70	0.62	0.36	0.25	0.1
$1 - e^{-A_i \phi}$	0.48	0.73	0.86	0.96	0.99	~1	1	1	1
$\left\langle \frac{\partial}{\partial x} D_\phi(x) \right\rangle (\times 10^4 \text{\AA}^{-1})$	1.01	8.13	11.9	14.8	15.0	14.8	10.6	7.94	3.45

$$n_{\text{计算}} = 3.92 + A \left\langle \frac{\partial}{\partial x} D_\phi(x) \right\rangle \quad A = 360 \text{\AA}$$

#	3.96	4.25	4.35	4.45	4.46	4.44	4.30	4.21	4.04
$n_{\text{实验}}$	4.00	4.21*	4.38	4.45*	4.46	4.45	4.32*	4.18	3.55

[注] (1) $R_p = 1000 \text{\AA}$, $\Delta R_p = \frac{1}{3} R_p = 330 \text{\AA}$, $\Delta R_D \approx 0.90 \Delta R_p = 297 \text{\AA}$.

(2) $7 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 以下剂量的数据未列出. (3) 有*号的 $n_{\text{实验}}$ 是从曲线上得到的.

(4) $A_i = (8.1 \text{\AA})^2$.

$\Delta n < 0$ 的情况. 分歧的原因何在, 尚待进一步研讨.

(二) 为了拟合临界剂量 $7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 附近的折射率测量值, 设以 ϕ^* 表示临界剂量, 则在(4)式中应取

$$1 - e^{-A_i\phi^*} = 0.99 \quad (8)$$

从而得到 P⁺ 注入硅的 $A_i = 4.6/7 \times 10^{-14} \approx (8.1 \text{ \AA})^2$. 对比 Gibbons 拟合 Mayer 等背散射测量数据得到 Sb⁺ 注入硅的 $A_i = (19 \text{ \AA})^2$, 由于 P⁺ 的质量小于 Sb⁺, 它产生的孤立无定形损伤区的横截面小于 Sb⁺ 是可以理解的^[6]. 下面用这个 A_i 值拟合 Nakamura 等的数据, 也得到了较为理想的结果.

Adams 等曾用剥层技术测量了离子注入损伤层的折射率按深度的分布^[8]. 他们的结果表明, 当剥除的厚度超过损伤峰的深度 R_{PD} 时, 总的变化趋势是 $\Delta n < 0$. 这一特征正是本文的模型所预期的, 因为当 $x > R_{PD}$ 时,

$$\frac{\partial}{\partial x} D_\phi(x) < 0.$$

(三) 已有不少测量证实高剂量注入时损伤峰的位置向衬底的深部发生一定程度的推移. Miyao 等^[9] 在 50 keV P⁺ 注入硅的情形中, 观察到损伤峰从 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 剂量时的 $R_D \approx 420 \text{ \AA}$ 推移到 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 时的 $\sim 800 \text{ \AA}$ 处, 相对推移量接近 100%. 本文在拟合实验数据的过程中, 对 R_D 的纵深推移作了修正. 但同样注入剂量下的推移是从 670 \AA 到 920 \AA , 相对推移量不到 40%, 如图 2 所示. 这似乎表明, 注入能量增加, 损伤峰较深, 高剂量下的相对推移量就下降.

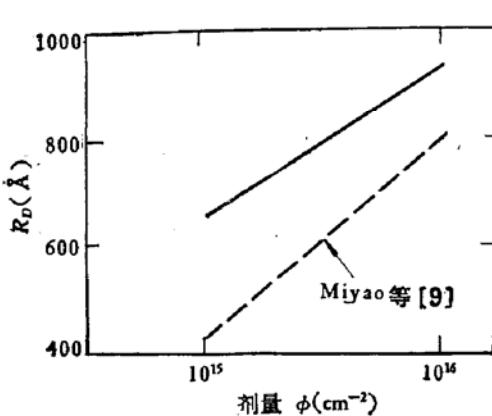


图 2 在临界剂量以上, 损伤峰位置向纵深的推移

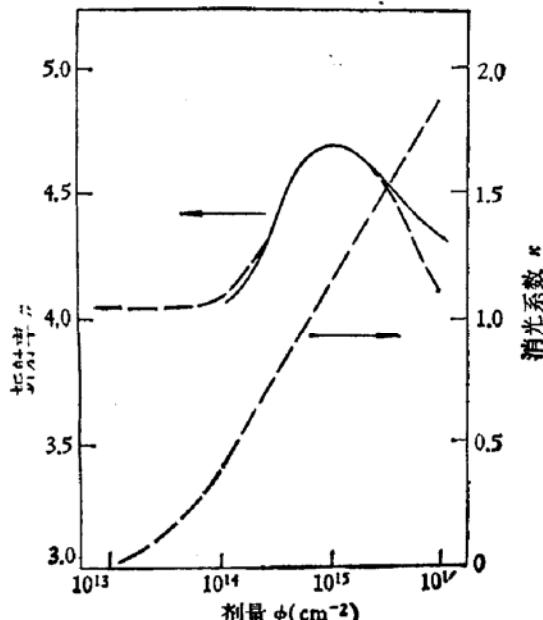


图 3 本文提出的模型用于拟合 Nakamura 等^[3]测量的折射率 n 随注入剂量中的变化
P⁺注入, 50 keV, 300 K $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ —— 实验^[3] —— 计算

(四) Nakamura 等用 5461 Å 波长椭圆偏振仪对 50 keV P⁺ 注入硅样品测量的结果, 虽然数据不很完整, 但用本文模型进行拟合, 仍取 $A_i = (8.1 \text{ \AA})^2$, R_D 相对推移量 37%, 由图 3 可以看到符合得也是较好的. 尤其在高剂量区域直至 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 未曾出现 $\Delta n < 0$ 的情况, 计算与实验更为接近. 表 2 所列为计算过程的有关数据.

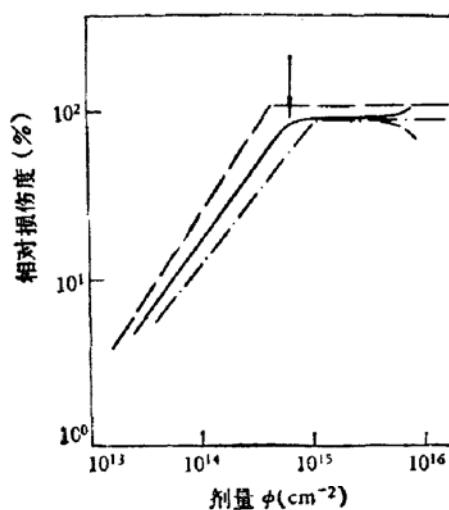


图 4 由 n 、 κ 的测量值和计算值得到的反射率 R (— 测量; —— 计算) 所表征的相对损伤度, 与其他作者结果的比较
 —本文, ↓指临界剂量
 - · - Nakamura^[3]椭偏术
 --- Mayer 等^[10]沟道分析

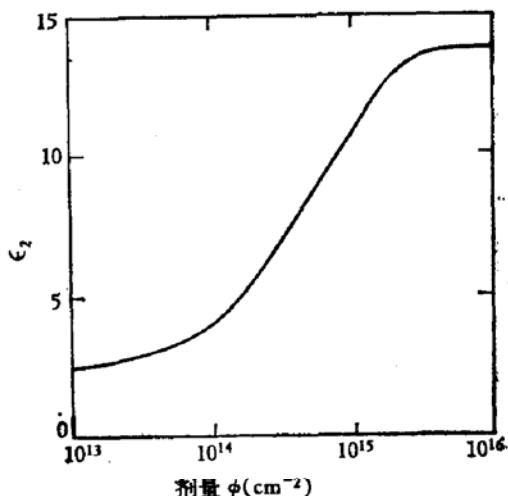


图 5 P^+ 注入硅损伤层的介电函数的虚部 ϵ' 随注入剂量的变化曲线
 P^+ 注入, 80 keV,
 300K, $h\nu = 1.96\text{eV}$

表 2 由(3)–(7)式计算不同剂量 ϕ 时的折射率 n 值, 及其与 Nakamura 等^[3]测量值的比较

$\phi(\text{cm}^{-2})$	1×10^{14}	3×10^{14}	1×10^{15}	3×10^{15}	1×10^{16}
κ	0.35	0.75	1.20	1.50	1.80
$L(\text{\AA})$	1242	580	362	290	242
$R_D(\text{\AA})$	400	400	420	490	580
$e^{-\eta^2} - e^{-\gamma_0^2}$	~0	0.53	0.88	0.52	0.18
$1 - e^{A_i \phi}$	0.48	0.86	~1	1	1
$\left\langle \frac{\partial}{\partial x} D_\phi(x) \right\rangle (\times 10^4 \text{\AA}^{-1})$	~0	7.78	24.3	17.7	7.58

$$n_{\text{计算}} = 4.05 + A \left\langle \frac{\partial}{\partial x} D_\phi(x) \right\rangle, A = 270 \text{\AA}$$

n 计算	4.04	4.30	4.70	4.53	4.30
n 实验	4.05	4.3*	4.7	4.5*	4.1

[注] (1) $R_p = 600 \text{\AA}$, $\Delta R_p \approx 200 \text{\AA}$, $\Delta R_D \approx 180 \text{\AA}$. (2) 有 * 号的 n 实验 是从曲线上得出的.
 (3) $A_i = (8.1 \text{\AA})^2$.

图 4 为本文测量结果按照 $R = [(n-1)^2 + \kappa^2]/[(n+1)^2 + \kappa^2]$ 计算反射率 R 随剂量改变所得的曲线。这里是将反射率相对变化 ΔR 呈现饱和趋势时的损伤度定义为 100%。可以看到曲线的趋势与其他作者用不同的实验技术所得结果符合得很好^{[3][10]}。顺便指出,

用光反射技术直接测量反射率 R 来反映剂量影响时，在剂量高于临界剂量的情况下 ΔR 趋于饱和，不能再反映注入层结构的进一步变化。所以作为通过损伤度鉴定注入剂量的参数，折射率 n 和消光系数 κ 优于反射率 R 。

图 5 为介电函数的虚部 ϵ_2 随注入剂量 ϕ 的变化曲线。（光子能量 1.96 eV）。当结构损伤增加，注入层向无定形转变时，描写晶体电子态的参数波矢 \mathbf{K} 逐渐丧失其意义。相应地，波矢守恒的限制在光跃迁中不再是严格的。原则上可以包括垂直跃迁和非垂直跃迁。如果采用常数跃迁矩阵元模型^[11]，那么无定形状态的 ϵ_2 代表的是价带态密度 $N_v(E)$ 与导带态密度 $N_c(E)$ 的卷积。由曲线可见，在临界剂量附近， ϵ_2 有陡峭的增长，而在低剂量和高剂量端， ϵ_2 的变化都比较平缓。

结 束 语

用波长 6328 Å 的椭圆偏振仪测量了 80 keV 室温 P^+ 注入硅损伤层的折射率 n 和消光系数 κ 。提出了一个简单的唯象模型来解释实验得到的 n 随剂量 ϕ 的变化规律。具体的数值计算表明，在本文的实验条件下，注入损伤的纵向分布大致可以用高斯函数描写；损伤峰随剂量的增长符合指数规律；折射率的变量 Δn 正比于光波取样深度内损伤梯度的平均值。针对本文的注入条件，求出 P^+ 在硅中的柱体损伤区的底面积 $A_i \approx (8.1 \text{ Å})^2$ ；损伤峰深度 R_D 在高剂量下的相对推移量为 $\sim 40\%$ ，小于 Miyao 等的结果；80 keV 和 50 keV 注入能量时的特征长度 Λ 分别为 360 Å 和 270 Å。甚高剂量下计算数据与实验的偏离，可能是由于无定形进一步向合金结构转变引起的。此外，本工作说明椭偏术在鉴定离子注入层性质及其后的退火（热退火、激光退火等）效应方面具有独特的优点。

作者感谢谢希德教授对本工作提出了指导性意见。上海冶金研究所姜苏蔚同志提供了一系列样品，在此深表谢意。

参 考 文 献

- [1] J. W. Mayer, L. Eriksson and J. A. Davis, *Ion Implantation in Semiconductors Silicon and Germanium*, Chap. 2, Academic Press, New York and London (1970).
- [2] M. Miyao, N. Yoshihiro and T. Tokuyama, *JAP*, **50**, 223 (1979).
- [3] K. Nakamura, T. Gotoh and M. Kamoshida, *JAP*, **50**, 3985 (1979).
- [4] D. E. Aspnes, *Spectroscopic Ellipsometry of Solids*, in "Optical Properties of Solids, New Developments" Chap. 15, P. 807, ed. by B. O. Seraphin, North-Holland publishing Co., (1976).
- [5] J. F. Gibbons, W. S. Johnson and S. W. Mylraie, "Projected Range Statistics" 2nd ed. (Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, Pa. 1975).
- [6] J. F. Gibbons, *Proc. IEEE*, **60**, 1062 (1972).
- [7] M. Miyao, T. Miyazaki and T. Tokuyama, *Japan. J. Appl. Phys.*, **17**, 955 (1978).
- [8] J. R. Adams and N. M. Bashara, *Surf. Sci.*, **49**, 441 (1975).
- [9] M. Miyao, N. Yoshihiro, T. Tokuyama and T. Mitsuishi, *JAP*, **49**, 2573 (1978).
- [10] J. W. Mayer, L. Eriksson, S. T. Picraux and J. A. Davis, *Can. J. Phys.*, **46**, 663 (1968).
- [11] E. A. Davis, *Proc. of Thirteenth Session of the Scottish Universities Summer School in Physics*, Chap. 13, ed. by Le Comber and J. Mort, Academic Press (1973).

An Ellipsometric Study of the P⁺ Implanted Silicon Damaged Layers

Qian Youhua, Chen Liangyao and Zhang Jichang
(Fudan University)

Abstract

The complex refractive indices $\tilde{n}=n-ik$ of the damaged layers on P⁺ implanted silicon samples with different implant doses were studied by ellipsometry. A simple phenomenological model is suggested for the refractive index peak around the critical dose of crystalline-amorphous transition.