

УДК 535.37; 546.28

Рудько Г. Ю.

НЕРУЙНІВНА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНА ДІАГНОСТИКА ІМПЛАНТОВАНОГО КРЕМНІЮ

Описані фотолюмінесцентні методики діагностики кремнію, які дозволяють контролювати вид та концентрацію легуючих домішок, аналізувати положення імпантованих іонів у кристалічній ґратці, відслідковувати появу, перетворення та розпад радіаційних дефектів. Наведено огляд деяких нових результатів, отриманих завдяки застосуванню цих методів.

1. Вступ

Основним матеріалом сучасної напівпровідникової мікро- та оптоелектроніки є кремній, надзвичайно технологічний та дешевий напівпровідник. При виготовленні кремнієвих мікросхем застосовується ціла низка найрізноманітніших технологічних заходів та прийомів, що дозволяють цілеспрямовано змінювати фізичні властивості базового матеріалу. Кожний етап технологічної обробки зумовлює як позитивні, так і негативні зміни в параметрах приладу, що виготовляється, тому, з точки зору виробника-технолога та матеріалознавця, особливої ваги набуває можливість поетапного неруйнівного контролю за змінами характеристик матеріалу в процесі виготовлення приладів. Традиційними найбільш широко вживаними у виробництві є електрофізичні методи контролю. Вони дають інформацію про концентрацію вільних носіїв струму у досліджуваних зразках та про ловички у забороненій зоні напівпровідника. Однак, для з'ясування причин, що викликають зміну цих параметрів, таких як, наприклад, положення домішкових атомів у кристалічній ґратці, типи дефектів-ловичок, доводиться застосовувати інші діагностичні методики, зокрема, ЕПР або рентгенівські методи. Крім того, застосування традиційних електрофізичних методів ускладнюється необхідністю нанесення контактів, що може викликати зміну властивостей приладу, який виготовляється. Метою даного огляду є демонстрація можливостей методу фотолюмінесценції щодо діагностування параметрів кремнію. Увага, переважно, приділяється такому сучасному технологічному процесові, як імплантація та постімплантаційним обробкам.

При імплантації в приповерхневі шари кремнію вводяться домішки у бажаних концентраціях та із заданою глибиною залягання, що дає змогу створювати мілкі приповерхневі р-n-переходи із різкими фронтами легуючої домішки. Перевагами методу іонної імплантації є істотне зменшення часу введення домішок порівняно із стандартним легуванням, чистота легуючих матеріалів, можливість керувати профілем розподілу легуючої домішки шляхом контролю енергії іонів та їх сумарного заряду, висока відтворюваність цього профілю, а також можливість здійснювати легування кремнієвої підкладки через шар діелектрика, що є надзвичайно важливим при виготовленні структур метал-діелектрик-напівпровідник (МДН). Значну роль відіграє також те, що процес іонної імплантації не лімітується межею хімічної розчинності іонів, які імплантуються. Однак, як відомо [1, 2], безпосередньо після імплантації ці домішки розташовані переважно не у вузлах кристалічної ґратки, що відповідає електрично активному станові ліганду, а у міжвузлях, тобто ці домішки не є електрично активними. Крім того, в процесі імплантації, завдяки високій енергії імпантованих іонів, відбувається значне розупорядкування кристалічної ґратки (генерація вакансій та інших радіаційних дефектів). Радіаційні дефекти можуть істотно змінювати властивості МДН-приладів, створювати додаткові нестабільності заряду як у діелектричному шарі, так і в приповерхневій області напівпровідника. Внаслідок цього при виготовленні напівпровідникових приладів після імплантації завжди застосовуються спеціальні постімплантаційні обробки, які дозволяють позбутися вказаних вище небажаних наслідків імплантації.

В цьому огляді описані фотолюмінесцентні методи дослідження імплантованого кремнію, проведений аналіз можливостей цих методів щодо з'ясування механізмів зміни електричних параметрів імплантованого кремнію та перетворень дефектів, індукованих у кристалічній ґратці при імплантації, під впливом традиційних високотемпературних термообробок та обробок за новітньою методикою у плазмі височастотного розряду.

2. Основні особливості експериментальних вимірювань фотолюмінесценції кремнію

Кремній є непрямозонним напівпровідником, що зумовлює малу, порівняно з прямозонними напівпровідниками, ефективність випромінювальної рекомбінації, оскільки в процесі рекомбінації носіїв заряду повинні брати участь фонони ґратки. Ширина забороненої зони кремнію при кімнатній температурі складає 1,1 еВ. Це означає, що прикордонна люмінесценція кремнію спостерігається в ближній інфрачервоній області ($\lambda > 1$ мкм), яка є вельми незручною для експериментального вивчення. Справді, початок цього спектрального діапазону збігається з кінцем діапазону чутливості більшості фотоелектронних помножувачів (ФЕП); в цій області можуть працювати лише спеціальні ФЕП, та й у них чутливість різко падає біля мікрона. З іншого боку, фотоприймачі, традиційні для інфрачервоної області довжини хвиль, фоторезистори та фотодіоди, мають такі спектральні характеристики, що максимум чутливості досягається при значно більшій довжині хвиль. Із вищезазначеного випливає, що перед дослідниками постає подвійної складності задача: з одного боку, інтенсивність фотолюмінесценції мала, з другого — засоби реєстрації мають малу чутливість у відповідному спектральному інтервалі.

Для здійснення фотолюмінесцентної діагностики кремнію необхідними умовами є: забезпечення достатньо високих рівнів збудження, тобто великих інтенсивностей лазерної накачки; використання спектральних приладів з високою світлосилою та роздільною здатністю; спеціальний підбір реєструючої апаратури (це можуть бути або охолоджувані ФЕП із спеціальними фотокатодами, наприклад, фотокатодами S-1 (AgOCs), або фотоопори германій-золото); вимірювання повинні проводитися при низьких, гелієвих або близьких до гелієвих температурах.

3. Класифікація спектрів фотолюмінесценції кремнію

Сpektри низькотемпературної фотолюмінесценції імплантованого кремнію можна умовно, у відповідності з їхнім спектральним положен-

ням та природою випромінювальної рекомбінації, поділити на спектри вільних екситонів, зв'язаних екситонів та екситонно-домішкових комплексів, спектри дефектів, що утворюються в результаті імплантації, та спектри дефектів, що утворюються при термічних відпадах кремнію. Оскільки лінії вільних екситонів спостерігаються лише у високочистих монокристалах кремнію, то вони не є актуальними для імплантованого матеріалу і в даному огляді розглядатися не будуть.

3.1. Сpektри випромінювання екситон-домішкових комплексів

Фотолюмінесцентні смуги, що відповідають випромінювальній рекомбінації екситонів у кремнії, вперше спостерігалися в [3]. Пізніше було встановлено, що при вищих рівнях збудження можна спостерігати серії вузьких ліній випромінювання, зсунутих на 4—15 меВ в область менших енергій відносно піків випромінювання вільних екситонів. Із зростанням рівня збудження лінії в цих серіях послідовно з'являються у порядку зменшення їх енергій [4, 5]. В [4—7] було продемонстровано, що спектр цих ліній є характерним для кожного із легуючих елементів. У зазначених роботах було доведено, що описані лінії виникають внаслідок рекомбінації електронів та дірок всередині комплексів, що утворюються в результаті послідовного зв'язування екситонів на атомах елементів 3 та 5 груп, розташованих у вузлах кристалічної ґратки кремнію. Такі комплекси отримали назву багаточастинкових екситон-домішкових комплексів. Вони складаються з однократно зарядженого домішкового іона, m носіїв заряду (електронів або дірок), які мають той самий знак заряду, що й домішковий іон, та $m+1$ носіїв заряду протилежного знаку. Таким чином, багаточастинкові екситон-домішкові комплекси нагадують багатоелектронні атоми. Вони є в цілому нейтральними, але, на відміну від атомів, містять велике число легких заряджених частинок як з позитивним, так і з негативним зарядом.

На рис. 1 наведено типовий спектр фотолюмінесценції кремнію, легуваного бором. Як видно, спектр підрозділяється на три серії ліній — NP, TA та TO. В усіх серіях взаємне розташування ліній та співвідношення їхніх інтенсивностей однакове. Перша, найбільш короткохвильова та найінтенсивніша лінія короткохвильової серії відповідає випромінюванню одного екситона, зв'язаного на борі, друга лінія відповідає випромінюванню комплексу із двох екситонів, зв'язаних на борі, наступна лінія — випромінюванню комплексу із трьох екситонів, зв'язаних на борі і т. д. Це так звана бесфононна серія (NP), оскільки в процесі рекомбінації не беруть участі фонони кристалічної ґратки кремнію. Дві інші

серії ліній є фонними повтореннями описаних ліній фотолюмінесценції: більш короткохвильова з них є ТА-повторенням (у процесі рекомбінації беруть участь поперечні акустичні фонони), більш довгохвильова серія є ТО-повторенням (у процесі рекомбінації беруть участь поперечні оптичні фонони ґратки). Аналогічні за структурою спектри спостерігаються для всіх досліджених домішок. Єдиною відмінною є те, що співвідношення між інтенсивностями ліній, що належать до різних фонних повторень, залежить від того, яка саме домішка входить до складу екситон-домішкового комплексу.

Як уже зазначалося, спектральне положення ліній випромінювання комплексів, зв'язаних на домішкових атомах елементів 3 та 5 груп періодичної таблиці елементів у кремнії, є характерним для кожного з цих елементів. Ця властивість успішно застосовується для визначення наявності елементів 3 та 5 груп в кремнії навіть у мінімальних концентраціях (10^{11} см^{-3} та менших) [5—11]. На рис. 2 наведені спектри випромінювання багатоекситонних комплексів кремнію, легованого галієм, алюмінієм, бором, миш'яком, фосфором та сурмою [7]. Видно, що за спектральним положенням та співвідношенням інтенсивностей ліній можна однозначно визначити, якою саме домішкою пролегований досліджуваний зразок.

Крім якісного аналізу, для визначення наявності домішок та їхнього типу, спектри фотолюмінесценції дають можливість визначати і концентрацію цих домішок у певному діапазоні рівнів легування. Кількісний аналіз базується на зіставленні інтенсивності випромінювання одного

зв'язаного екситона $I_{TO}(BE)$ з інтенсивністю випромінювання вільного екситона $I_{TO}(FE)$ в області ТО-повторення. При достатньо малих рівнях збудження, коли переважають комплекси з одним зв'язаним екситоном, BE , в слабкокомпенсованих зразках відношення $I_{TO}(BE) / I_{TO}(FE)$ однозначно зв'язане з концентрацією домішки. Для багатьох домішок відомі калібровочні криві, які дозволяють встановити їхню концентрацію по спектрах фотолюмінесценції (див., напр., [10, 11]). У випадку сильно компенсованих кристалів кремнію фотолюмінесцентний метод дозволяє визначити ступінь компенсації. Звичайно, цей метод, як і будь-який інший, має певні межі застосування. Так, область застосування методу для визначення вмісту фосфору та бору в монокристалах кремнію складає $5 \times 10^{11} — 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ та $1 \times 10^{11} — 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, відповідно.

3.2. Спектри радіаційних дефектів, що утворюються при імплантації

Спектри радіаційних дефектів, що утворюються в кремнії при опроміненні різного роду іонізуючими випромінюваннями, вивчалися досить широко (див., наприклад, [12—14]). Набір дефектів, які виникають у кристалах, залежить від типу опромінення (γ -кванти, електрони, нейтрони, іони), енергії частинок, температури, при якій відбувалося опромінення та домішкового складу досліджуваного матеріалу. Так, якщо γ -кванти й електрони з енергією, вищою за порогову та нижчою за приблизно 10 МеВ, генерують в основному найпростіші дефекти —

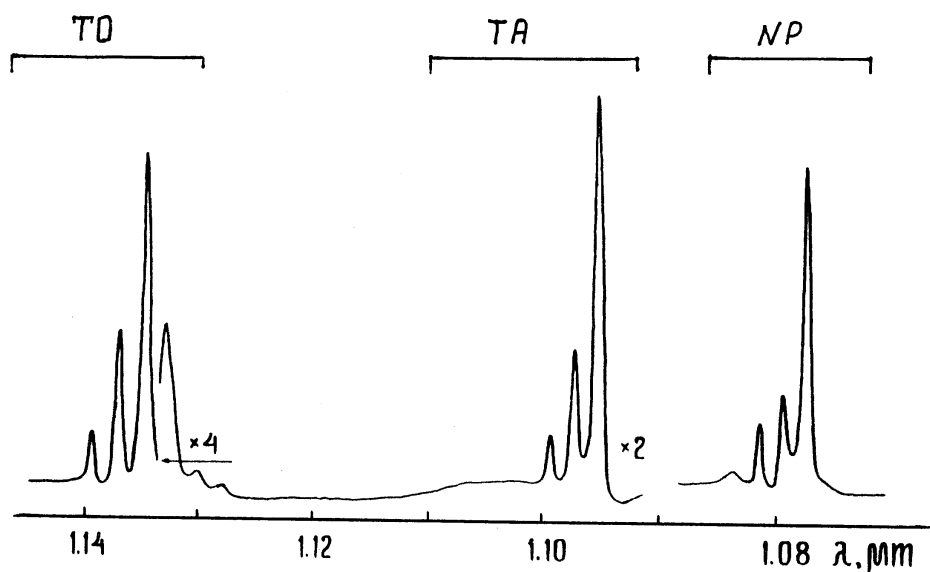


Рис. 1. Типовий спектр низькотемпературної фотолюмінесценції багаточастинкових екситон-домішкових комплексів у кремнії, легованому бором. $T=4,2 \text{ K}$.

міжвузлові атоми та вакансії, то при опроміненні важкими частинками можуть виникати і складніші утворення — розупорядковані області і навіть аморфні включення [14]. Спектри фотолюмінесценції, що відповідають найпростішим радіаційним центрам, здебільшого класифікуються як оптичні аналоги ефекту Мессбауера. Вони складаються з однієї або кількох вузьких ліній, обумовлених електронними переходами між локальними станами центру, та прилеглого до них низькоенергетичного крила переходів за участю фононів [15].

Особливість дефектних шарів, що утворюються в кремнії при опроміненні іонами, порівняно з іншими видами опромінення, полягає в наявності введеної домішки. За умови високої концентрації дефектів та домішки з великою імовірністю відбуваються реакції утворення комплексів дефектів ґратки з введеною домішкою та фотолюмінесценція є достатньо чутливим методом, щоб виявити продукти цих реакцій. При

високій енергії бомбардуючих іонів та не дуже великих дозах роль введеної домішки в утворенні комплексів мала, і в спектрах домінують описані вище лінії, що відповідають простішим дефектам.

Вперше результати щодо низькотемпературної фотолюмінесценції іонно-імплантованого кремнію були представлені в роботах [16, 17], де спостерігалось утворення дефектів, близьких до тих, що утворюються при опроміненні кремнію електронами та іонами. Згодом у спектрах кремнію, опроміненого іонами, було виявлено лінії, які не зустрічалися при інших видах впливу. До складу дефектів, що відповідають за появу цих ліній, часто входять іони, введені в ґратку під час імплантації. Наприклад, лінія Z з енергією максимуму 1,010 еВ характерна для зразків, опромінених іонами аргону; лінія Y з енергією максимуму 1,081 еВ — іонами бору; лінії E (0,9531 еВ), K (0,9888 еВ) та L (1,0037 еВ) — іонами вуглецю. На рис. 3 показано типовий

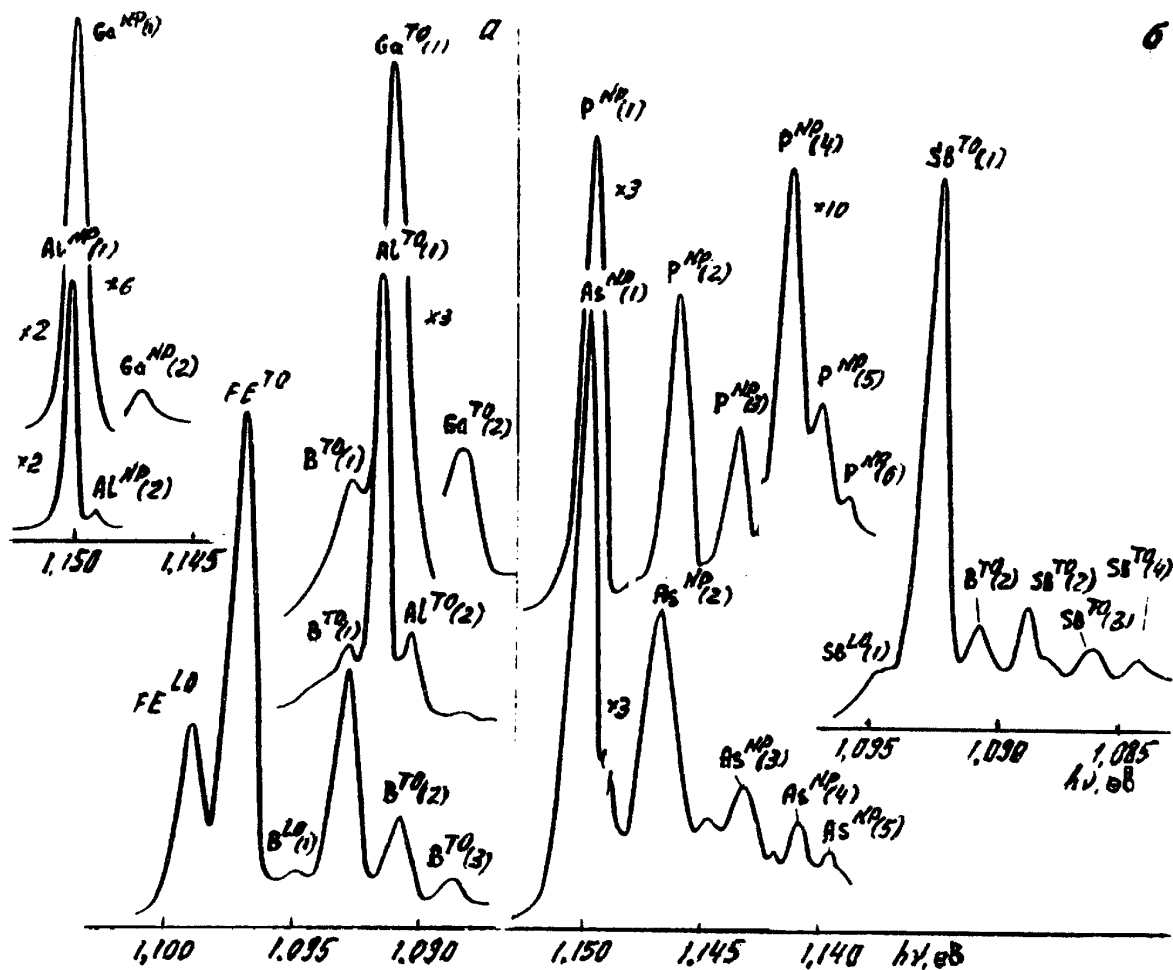


Рис. 2. Спектри випромінювання багаточастинкових екситон-домішкових комплексів у кремнії при 2 К [8]: а — легування галієм ($2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$), алюмінієм ($2,5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$) та бором ($1 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$); б — легування миш'яком ($5 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$), фосфором ($3 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$) та сурмою ($6 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$). $T = 4,2 \text{ К}$.

спектр радіаційного дефекту (так звана W-лінія), що спостерігається в імплантованих фосфором зразках. Спектр складається із головної лінії мессбауерівського типу, позначеної W, та серії її менш інтенсивних сателітів. Енергія випромінювання головної лінії 1,0186 еВ. Згідно з [18] W-лінія відповідає випромінюванню центра, вісь якого орієнтована вздовж напрямку $\langle 111 \rangle$.

Слід зауважити, однак, що поява та набір усіх вищезгаданих ліній у спектрах опромінених кристалів залежать від температури зразків при імплантації.

4. Аналіз поведінки імплантованої домішки по спектрах випромінювання екситон-домішкових комплексів

Як вже зазначалося вище, в розд. 3.1, спектри фотолюмінесценції багаточастинкових екситон-домішкових комплексів можна застосовувати для ідентифікації домішок у кремнії та для визначення їхньої концентрації. Цей метод був розроблений для монокристалічного кремнію з високим ступенем упорядкованості кристалічної ґратки та для порівняно малих рівнів легування. В роботах [19—21] було показано, що, незважаючи на розупорядкування кристалічної ґратки в процесі імплантації, вказаний метод може бути застосований і для контролю за поведінкою імплантованих іонів після імплантації при різноманітних технологічних обробках.

На рис. 4а продемонстровано вплив імплантації іонами фосфору на фотолюмінесценцію легованих бором монокристалів кремнію. Енер-

гія іонів складала 120 кеВ. З рисунка видно, що збільшення дози імплантації веде до зменшення інтенсивності ліній випромінювання зв'язаних багатоекситонних комплексів як у безфононній області спектру, так і в областях фононних повторень (для порівняння можна взяти рис. 1, на якому наведено спектри неімплантованого кремнію, легованого бором). Напівширина усіх ліній зростає. Описані зміни в спектрі вказують на розупорядкування кристалічної ґратки в результаті імплантації, що корелює з загальновідомими результатами.

Слід особливо зазначити, що в спектрах на рис. 4а (криві 1—3), навіть у спектрі зразка, опроміненого дозою 10^{14} іон/см², не спостерігається жодної лінії, яка відповідала б випромінюванню екситона, зв'язаного на фосфорі. Цей факт вказує на те, що імплантовані іони фосфору розташовані у міжвузлях, а, отже, не є електрично активними. Оскільки метою імплантації кремнію іонами 3-ї та 5-ї груп періодичної системи є контрольоване легування, то, зрозуміло, що з цієї точки зору кінцевої мети не досягнуто. Тому застосовуються додаткові технологічні процеси, що забезпечують активацію легуючої домішки та зменшують розупорядкування ґратки. В промисловості для цього широко використовується процедура високотемпературного відпалу. Більш-менш стандартні умови такого відпалу — температура 1000 °С і тривалість 15—20 хвилин. З рис. 4б видно, що в результаті такого відпалу інтенсивності ліній випромінювання екситонних комплексів, зв'язаних на борі, який містився у кристалах до імплантації, зростають, а напівширини зменшуються, що свідчить про покращення кристалічної структури. Найістотнішим є поява в спектрах ліній екситонів, зв'язаних на фосфорі (NP(P)). Їхня інтенсивність значно перевищує інтенсивність ліній екситонів, зв'язаних на борі. Таким чином, спектри фотолюмінесценції наочно демонструють, що в результаті високотемпературного відпалу імплантовані іони фосфору переходять із міжвузлових положень у вузли ґратки і стають, таким чином, електрично активними. Але крім вказаних позитивних наслідків високотемпературного відпалу слід зазначити і його вади, а саме, дифузійне розмиття профілю введеної домішки та утворення ряду дефектів структури (дислокацій, дислокаційних петель, мікроефектів типу свірлів тощо). Тому розробляються інші методики, які дозволили б досягти аналогічних позитивних результатів при

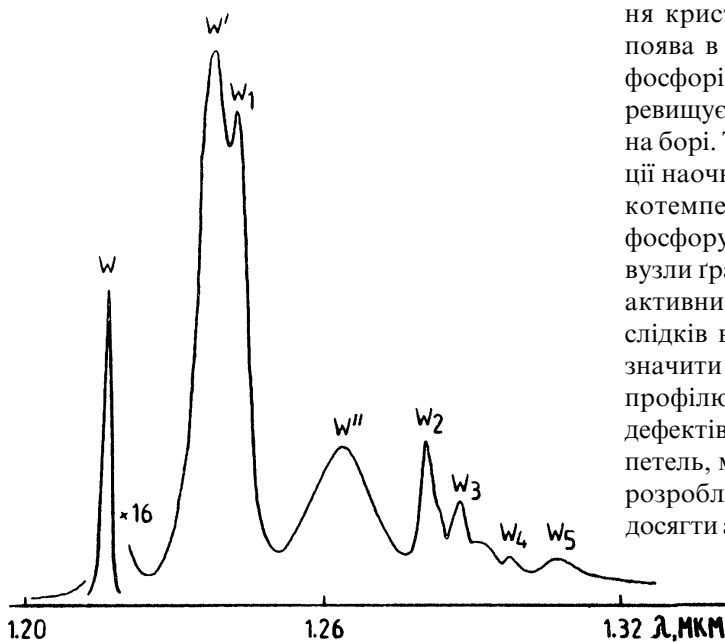


Рис. 3. W-лінія в кремнії, імплантованому іонами P+ (доза імплантації 5×10^{13} іон/см²).

застосуванні значно нижчих температур. Однією з таких методик є обробка імплантованих кристалів у плазмі височастотного (ВЧ) розряду.

Обробка кремнію у ВЧ-розряді здебільшого відбувається при значно нижчих температурах. Кристал підігрівають до 200 °С або менше, та, за рахунок притоку енергії з плазми, температура додатково підвищується. Однак, слід зазначити, що при ВЧ-обробці температура кристалів не перевищує 400—500 °С. Крім того, при обробці у плазмі ВЧ-розряду на кристал кремнію діє цілий набір різноманітних факторів: ультрафіолетові та м'які рентгенівські промені, змінне електромагнітне поле, дифузія атомарного водню із газової атмосфери в розрядній камері або з поверхневого шару SiO_2 , в якому водень утворює зв'язки Si—H або Si—OH . Така комбінація

впливів дозволяє, як було показано в результаті комплексних фотолюмінесцентних та електрофізичних досліджень, досягати результатів, близьких до результатів високотемпературних відпалів, уникаючи їх небажаних наслідків.

Електрофізичні дослідження показали, що в результаті ВЧ-обробки кремнію відбувається зростання концентрації вільних носіїв струму, подібно до того, що спостерігається при високотемпературних відпалах. Але окремо взяті електрофізичні методи не можуть дати відповіді на питання, за рахунок чого відбувається цей ріст — внаслідок активації імплантованої домішки чи завдяки деструкції певного типу дефектів, що слугували компенсації наявних лігандів. Фотолюмінесцентні дослідження продемонстрували (див. рис. 5а, б), що такий тип постімплантаційної об-

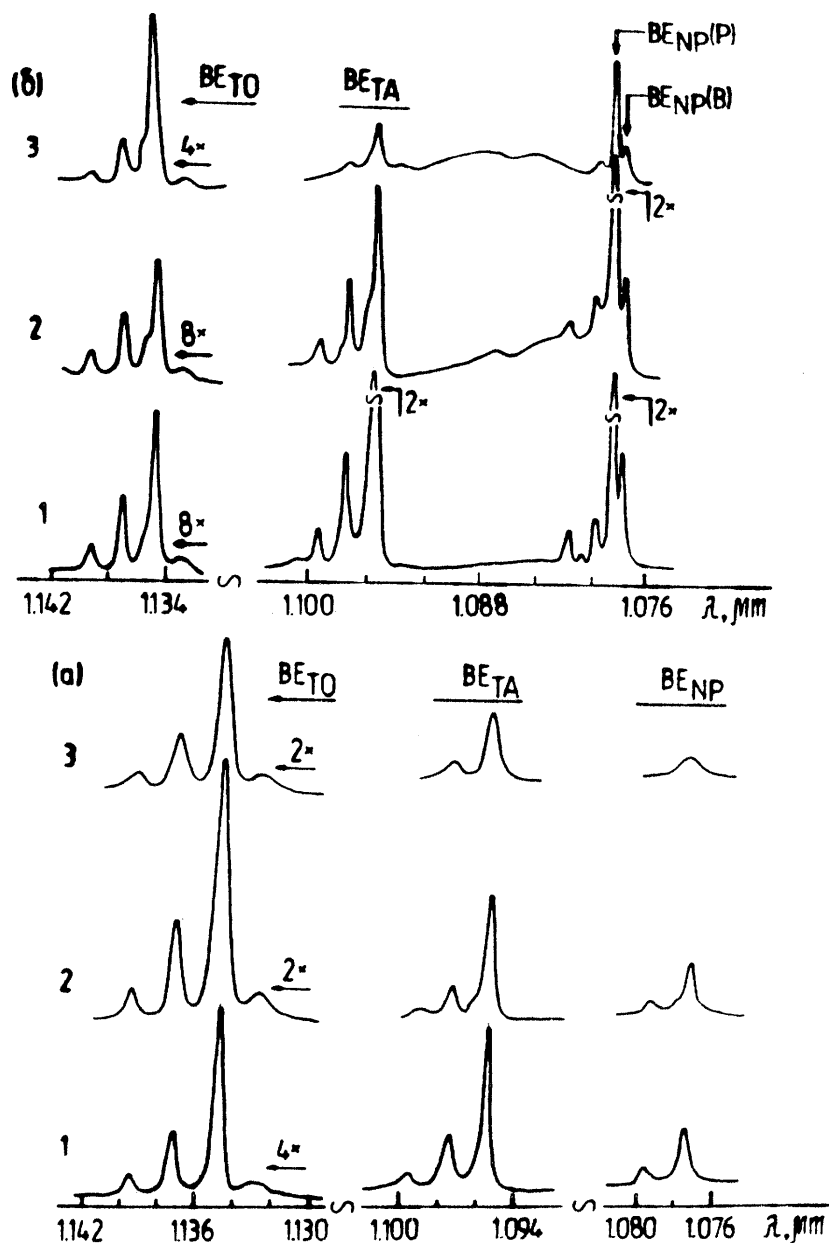


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції зв'язаних багатоекситонних комплексів у кремнії, імплантованому іонами P^+ : а) безпосередньо після імплантації; б) після високотемпературного відпалу при $T = 1000$ °С протягом 15 хвилин. Дози імплантації: 1— 10^{12} іон/см², 2— 10^{13} іон/см², 3— 10^{14} іон/см².

робки зумовлює саме активацію іонів, тобто їх перехід із міжвузлового у вузлове положення в кристалічній ґратці. Щоб не переобтяжувати графік, на рис. 5а, б показано лише лінії безфоновної люмінесценції екстонів, зв'язаних на борі (NP(B)) та фосфорі (NP(P)), для легованого бором та імплантованого фосфором кремнію. Доза імплантації $\Phi = 5 \times 10^{13}$ іон/см². Із рис. 5б, крива 1, видно, що в кристалі безпосередньо після імплантації (рис. 5б, крива 1) інтенсивність лінії, пов'язаної з фосфором, менша, ніж лінії бору. З кривих 1—5 випливає, що зростання густини потужності ВЧ-розряду приводить до росту лінії NP(P), і при густині потужності 1,6 Вт/см² вона стає інтенсивнішою від лінії NP(B). Схожа картина спостерігається при термічних відпалах: зростання температури відпалу обумовлює зростання відношення NP(P)/NP(B), і при темпера-

турах, вищих за 500 °С, воно стає більшим, ніж при ВЧ-обробці. Тобто, обидва типи обробок зумовлюють перехід імплантованих іонів у вузли кристалічної ґратки, але термічні відпали при високих температурах забезпечують більшу ефективність процесу активації (нагадаємо, однак, що ті ж самі температури призводять до описаних вище негативних наслідків).

Привертає увагу той факт, що інтенсивність лінії NP(P) стає більшою за інтенсивність лінії NP(B) при густині потужності ВЧ-розряду, рівній 1,6 Вт/см². До такого ж відносного росту інтенсивностей лінії призводить термовідпал при температурі, близькій до 600 °С. Нагадаємо, що температура зразка при цьому режимі ВЧ-обробки нижча. Отже, результати фотолюмінесцентних вимірювань вказують на те, що при ВЧ-обробці сукупність факторів, що впливають на зра-

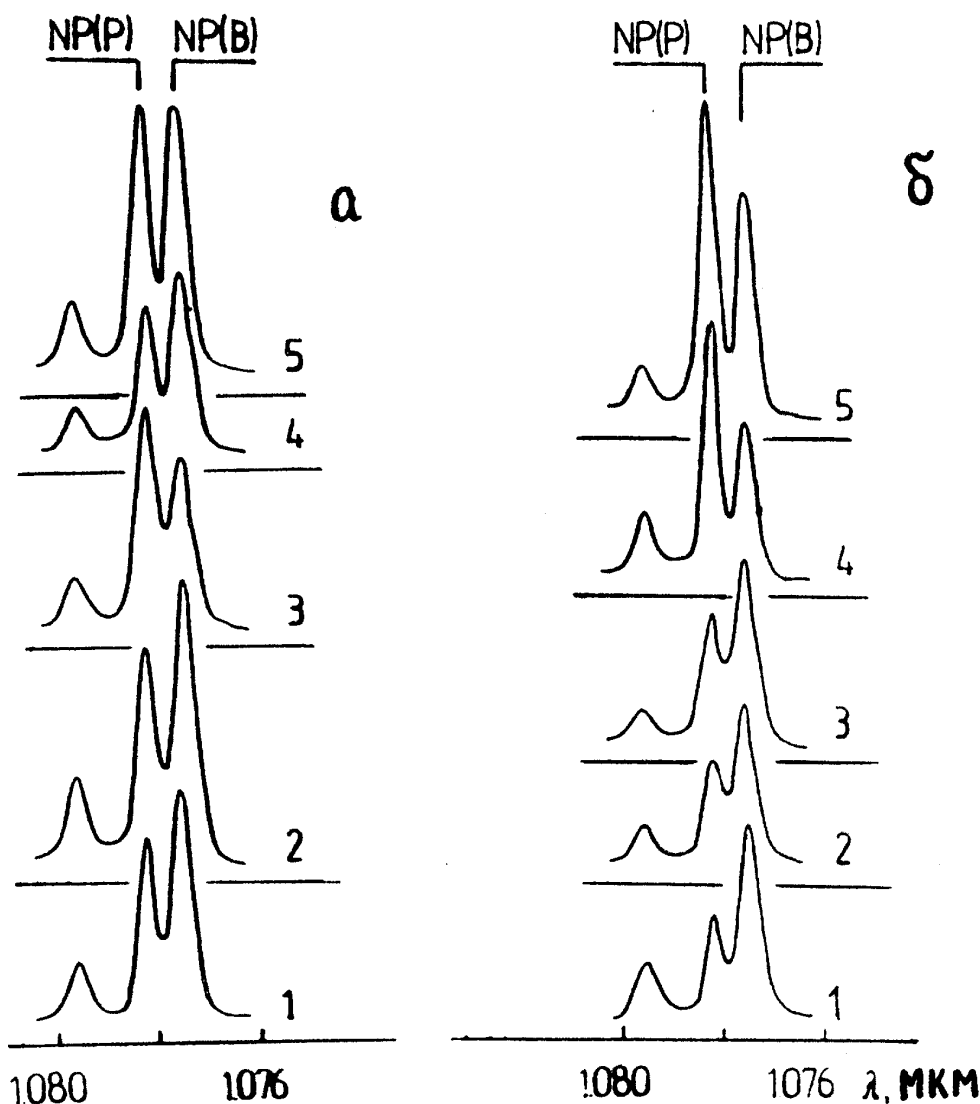


Рис. 5. Спектри випромінювання екситон-домішкових комплексів, зв'язаних на борі NP(B) та фосфорі NP(P) в безфоновній області спектра: а) обробка у плазмі ВЧ-розряду, густина потужності якого: 1 — 1,0 Вт/см², 2 — 1,3 Вт/см², 3 — 1,6 Вт/см², 4 — 2,0 Вт/см², 5 — 2,3 Вт/см²; б) термічний відпал: 1 — невідпалений імплантований зразок, 2 — 300 °С, 3 — 400 °С, 4 — 650 °С, 5 — 950 °С.

зок, зумовлюють атермічний механізм активації імпантованої домішки.

5. Контроль за перетвореннями радіаційних дефектів в імпантованому кремнії

Окрім активації імпантованої домішки, іншою метою постімпантацийних обробок є деградація радіаційних дефектів. Дослідження спектрів фотолюмінесценції цих дефектів дозволяють аналізувати ефективність різних типів обробок з цієї точки зору.

Рис. 6 ілюструє вплив різних типів постімпантацийної обробки на вміст радіаційних дефектів у кремнії, імпантованому фосфором дозою $5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Крива 1 характеризує вихідний імпантований зразок, до якого не були застосовані ніякі обробки. Ця крива є типовим спектром відомої W-лінії. Спектр 2 відповідає зразкові, який відпалювався при температурі 350 °C. Характерно, що інтенсивність W-лінії майже в півтора рази зменшилася (див. множники біля спектрів) та з'явилася лінія з енергією максимуму 1,04 еВ. В літературі вона відома як X-лінія [17]. В спектрі люмінесценції кремнію, відпаленого при 400 °C (крива 3), W-лінія повністю зникає, але збільшується інтенсивність X-лінії та її сателітів. Останні, ймовірно, є повтореннями головної лінії за участю ТА- та 2ТА-фононів. Структура центру, що відповідає X-лінії, на даний час невідома.

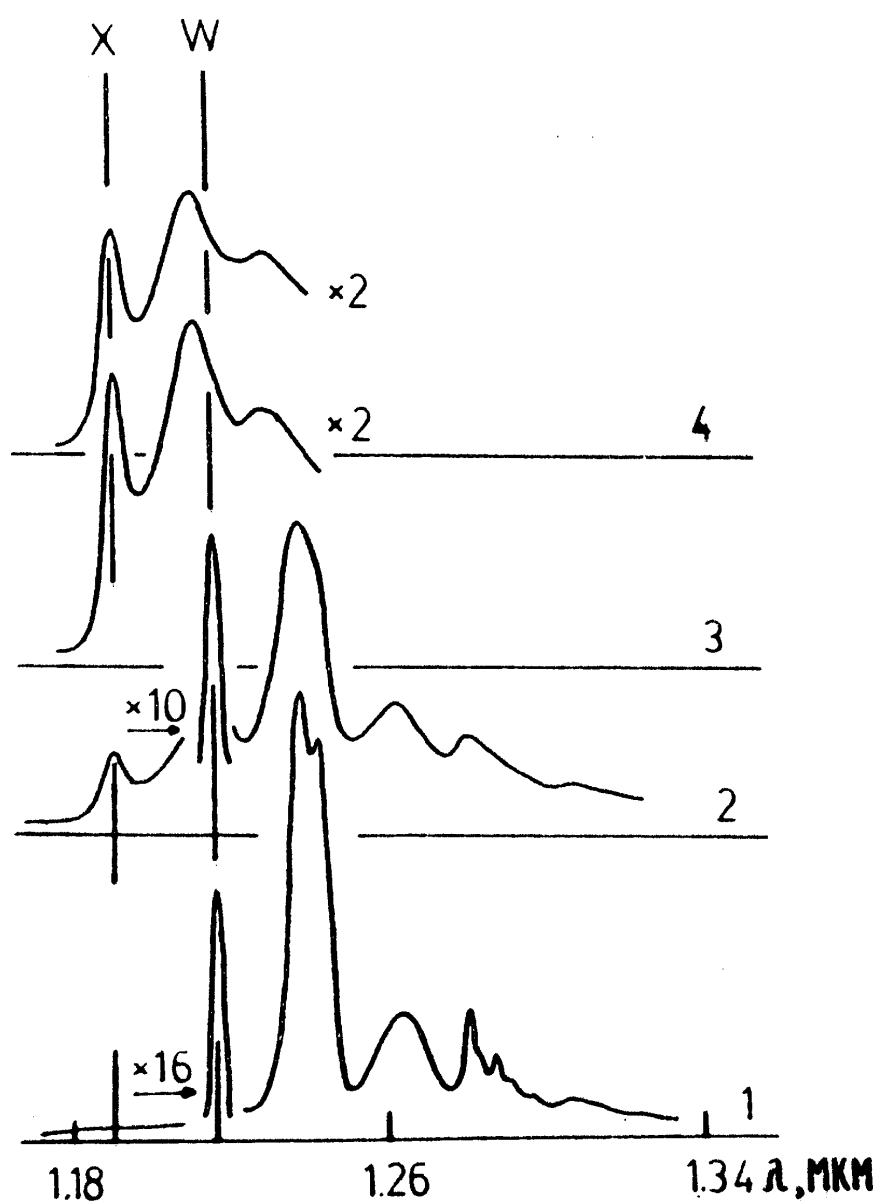


Рис. 6. Перетворення спектрів фотолюмінесценції радіаційних дефектів W та X у кремнії, імпантованому іонами фосфору (доза $5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$), під дією різного типу обробок: 1 — безпосередньо після імпантациї, 2 — відпал при 350 °C, 3 — відпал при 400 °C, 4 — ВЧ-обробка при густині потужності розряду 1 Вт/см².

Описана поведінка спектрів фотолюмінесценції узгоджується з літературними даними [17] щодо впливу термічних відпалів на радіаційні дефекти. Принципово новим є результат, представлений кривою 4 (рис. 6). Це спектр фотолюмінесценції імплантованого кремнію після обробки у плазмі ВЧ-розряду. Порівнюючи криві 3 та 4 можна впевнитися, що ВЧ-обробка призводить до тих самих перетворень радіаційних дефектів, що і термічний відпал, тобто W-дефекти повністю руйнуються, а замість них виникають у значно менших концентраціях X-дефекти. Слід зазначити також, що температури зразків під час обробок, що відповідають кривим 3 та 4, помітно відрізняються. При ВЧ-плазмовому процесі температура була нижчою за температуру при термовідпалі більше, ніж на 100 °С. Отже, подібно до спектрів екситон-домішкових комплексів, спектри у більш довгохвильовій області спектра також вказують на те, що при ВЧ-обробці істотну роль у перетворенні радіаційних дефектів відіграють атермічні процеси. Справді, для руйнації W-дефектів за допомогою звичайного термовідпалу необхідні температури більші, ніж 350 °С (див. криві 2 та 3), а при ВЧ-обробці температура зразка становить приблизно 270—280 °С.

Фотолюмінесцентний аналіз залежності результатів ВЧ-плазмової обробки від густини потужності розряду показав, що при збільшенні останньої спочатку відбувається ефективне руйнування W-дефектів і поява та зменшення кількості X-дефектів, потім процес дальшого руйнування X-дефектів уповільнюється, і навіть при найбільших густинах потужності розряду, які досягаються в стандартних установках (близько 2,3 Вт/см²), не вдається повністю позбутися X-дефектів. У той же час стандартні високотемпературні відпали дозволяють знищити як зазначені, так і багато інших радіаційних дефектів, щоправда, створюючи при цьому нові термоіндуковані дефекти (див. розд. 4).

6. Висновки

Описаний у даному огляді фотолюмінесцентний метод діагностики кремнію дозволяє контролювати такі технологічно важливі характе-

ристики, як вид та концентрація легуючих домішок, аналізувати положення імплантованих іонів у кристалічній ґратці, відслідковувати появу, перетворення та розпад радіаційних дефектів. Цей метод є корисним доповненням до широко вживаних електрофізичних методів, оскільки він дає інформацію про перетворення, що відбуваються в речовині, на мікроскопічному рівні, у чому наближається до рентгенівських та ЕПР-методів, але на відміну від останніх для фотолюмінесцентної діагностики потрібні значно простіші та безпечніші установки, хоча з іншого боку вимірювання фотолюмінесценції слід проводити при низьких температурах.

З наведених прикладів видно, що застосування методу фотолюмінесцентного контролю, крім суто технічних результатів, дозволило також отримати нові дані про вплив ВЧ-плазмової обробки на імплантовані кристали кремнію. Так, показано, що така обробка забезпечує активацію імплантованої домішки фосфору при нижчих температурах, ніж традиційний термічний відпал. Цей факт свідчить про те, що існує деякий атермічний механізм, який сприяє переході домішки із міжвузельного положення у вузли ґратки. Така поведінка може бути наслідком впливу одного або кількох факторів, властивих ВЧ-плазмовій обробці, напр., іонізуючого випромінювання (ультрафіолетового або рентгенівського), змінного електричного поля, атомарного кисню. Останній може проникати в кремній крізь поверхневу плівку двоокису кремнію з газової атмосфери в розрядній камері або переходити в кремній безпосередньо з двоокисної плівки, яка звичайно містить достатню кількість Si—H та Si—OH зв'язків.

Проведено також порівняльний аналіз впливу ВЧ-обробки і термічного відпалу на радіаційні дефекти в імплантованому кремнії. Встановлено, що при порівняно низьких (<350 °С) температурах кристалів кремнію ВЧ-обробка забезпечує ефективнішу деструкцію дефектів, але не дозволяє повністю їх позбутися. В той же час термовідпали при високих температурах дозволяють досягти повної руйнації зазначених дефектів.

1. Зорин Е. И., Павлов П. В., Тетельбаум Д. И. Ионное легирование полупроводников.— М.: Энергия, 1975.— 128 с.

2. Вопросы радиационной технологии полупроводников/ Под ред. Л. С. Смирнова.— Новосибирск: Наука СО, 1980.— 296 с.

3. Haynes J. R. Experimental proof of the existence of a new electronic complex in silicon // Phys. Rev. Lett.— 1960.— V. 4, N 7.— P. 361—363.

4. Каминский А. С., Покровский Я. Е. Рекомбинационное излучение конденсированной фазы неравновесных

носителей заряда в кремнии // Письма в ЖЭТФ.— 1970.— Т. 11, № 8.— С. 381—384.

5. Каминский А. С., Покровский Я. Е., Алкиев Н. В. Конденсация неравновесных носителей заряда в кремнии // ЖЭТФ.— 1970.— Т. 59, № 6.— С. 1937—1947.

6. Люминесценция многочастичных экситон-примесных комплексов в кремнии и ее использование для определения примесного состава /А. С. Каминский, Н. В. Алкиев, Г. И. Воронкова и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ.— 1978.— Т. 42, № 6.— С. 1170—1174.

7. Каминский А. С., Карасюк В. А., Покровский Я. Е. Многочастичные примесные комплексы в кремнии, легированном бором, фосфором и сурьмой // ЖЭТФ.— Т. 74, № 6.— С. 2234—2242.
8. А. С. Каминский, Я. Е. Покровский. Многочастичные экситон-примесные комплексы в полупроводниках // Проблемы современной радиотехники и электроники.— М.: Наука, 1980.— С. 455—473.
9. Tajima M. Determination of boron and phosphorus concentration in silicon by photoluminescence analysis // Appl. Phys. Lett.— 1978.— V. 32, № 11.— P. 719—721.
10. Nakayama H., Nishino T., Hamakawa Y. Analysis of the exciton luminescence of silicon for characterization of the content of impurities // Jap. J. Appl. Phys.— 1980.— V. 19, № 3.— P. 501—511.
11. Люминесцентный анализ примесей 3 и 5 групп в кремнии /А. С. Каминский, Л. И. Колесник, Б. М. Лейферов и др. // ЖПС.— 1982.— Т. 36, № 5.— С. 745—750.
12. Temperature, stress, and annealing effects on the luminescence from electron-irradiated silicon / C. E. Jones, E. S. Johnson, W. D. Compton et al. // J. Appl. Phys.— 1973.— V. 44, № 12.— P. 5402—5410.
13. Физические процессы в облученных полупроводниках / Под ред. Л. С. Смирнова.— Новосибирск: Наука, 1977.— 255 с.
14. Gibbons J. F. Ion implantation in semiconductors. Part II. Damage production and annealing / Proc. IEEE.— 1972.— V. 60, № 9.— P. 1062—1096.
15. Hare P. G., Davies G., Collins A. T. The temperature dependence of the vibronic spectra in irradiated silicon // J. Phys.C: Solid State Phys.— 1972.— V. 5, № 11.— P. 1265—1272.
16. Мудрый А. В., Юхневич А. В. Излучательная рекомбинация в ионно-легированном кремнии // ФТП.— 1974.— Т. 8, вып. 7.— С. 1351—1353.
17. Tkachev V. D., Mudryi A. V. Radiative recombination centers in silicon irradiated by fast neutrons and ions // Inst. Phys. Conf.— 1977.— Ser. 31.— P. 231—243.
18. Minaev N. S., Mudrii A. V., Tkachev V. D. Symmetry and nature of the 1,0186 eV luminescence centre in neutron-irradiated silicon // Phys. Stat. Sol.(b).— 1981.— V. 108, № 2.— P. K89—K94.
19. Valakh M. Ya., Lysenko V. S., Nazarov A. N., Rudko G. Yu., Tkachenko A. S. and Shakhrychuk N. I. Enhanced activation of implanted phosphorus in silicon under rf plasma treatment // Nucl. Instr. and Meth.— 1989.— V. B44.— P. 146—148.
20. M. Ya. Valakh, V. S. Lysenko, A. N. Nazarov, G. Yu. Rudko and N. I. Shakhrychuk, phys. stat. sol.(a), 1992, V. 130, p. 45—51.
21. Valakh M. Ya., Rudko G. Yu., Shakhrychuk N. I. Photoluminescence characterization of silicon subjected to various industrial treatments // Pros. SPIE.— 1994.— V. 2113.— P. 78—84.

Rud'ko G. Yu.

NONDESTRUCTIVE PHOTOLUMINESCENCE DIAGNOSTICS OF THE IMPLANTED SILICON

The described photoluminescent methods of characterization give information about type and concentration of implanted ligands, in-site or interstitial position of the implanted ions in the lattice, and provide the control of the formation and destruction of radiation defects. Some new results obtained due to these methods application are reviewed.