第38卷 第4期 物 理 学 报 Vol. 38, No. 4
1989 年 4 月 ACTA PHYSICA SINICA Apr., 1989

X 射线衍射研究 N_2^+ 注入 Si

马德录 尚德颖[1] 于锦华
(辽宁大学物理系)

1988 年 7 月 25 日收到

本文首先给出了 180keV 的 N_2^+ 注入 Si 的 X 射线衍射 (XRD) 分布，然后用 Levenberg-Marquardt 最优化方法模拟实验曲线. 根据 XRD 运动学理论，在我们给出的试探胁变函数和多层模型的基础上，用自编程序计算给出了晶格胁变随注入深度、剂量和退火温度的变化. 最后我们对实验和计算结果进行了初步的分析讨论.

一、引 言

研究离子注入层的性质已成为当前物理学研究中一个非常活跃的分支领域，而 XRD 能给出晶体注入杂质后其内部结构变化的大量信息. 因此，许多人开展了这方面的研究工作.

Komenou 等人[1]用 XRD 研究了 N_2^+ 注入磁泡石榴石薄膜的晶态和磁性. Singh 等人[2]用 IR 和 XRD 研究了离子束合成氮化铝膜. Larson 等人[3]用 IR 和 XRD 研究了 B^+ 注入激光退火的 Si 注入层中晶格常数的胁变分布. Wie 等人[4]用 XRD 研究了高能 (MeV) 离子注入晶体并给出了核阻止本领 S_n 和电子阻止本领 S_e. Zaumseil 等人[5]用 XRD 测定了 Si^+ 注入 Si 中位错环的大小和密度. 而 N_2^+ 注入 Si 的 XRD 研究目前尚未见到报道.

由于氮原子半径较小，离子注入引起的辐射损伤较小，故用一般的研究方法很难得到精确的结果，因此我们用 XRD 研究了能量为 180keV，注入剂量为 5×10^{15}—1×10^{16} atom/cm² 的 N_2^+ 注入 Si，给出了注入层内晶格胁变和损伤度等信息. 由于注入层的厚度比物质对 X 射线的消光长度和吸收长度小很多，当最大反射率小于 6% 时，XRD 运动学理论是动力学理论的很好的近似.

本文用 XRD 运动学理论，在我们给出的试探胁变函数和多层模型的基础上，用自编程序和最优化方法对实验曲线进行模拟，给出了注入层中[400]和[111]晶面的胁变、损伤度随深度、剂量和退火温度的变化，同时也给出了注入损伤层的厚度. 最后将我们的实验和计算结果与前人的工作进行了比较，并进行了初步的分析和讨论.

二、实 验

离子注入样品选用 Si 单晶片，n 型，〈100〉晶向，电阻率 $\rho=3$—$6\Omega\cdot$cm，表面抛光

1) 现在地址：沈阳冶金机械专科学校.

成镜面．用丙酮、三氯乙烯清洗；用稀氢氟酸漂去表面 SiO_2 层，然后用去离子水洗净．为避免沟道效应，偏〈100〉晶向 7° 角注入．N_2^+ 注入 Si 是在 J59200A 型离子注入机上进行的．样品注完以后，用X射线衍射仪测量，然后在氮气氛中进行热退火 30min，每退火一次，用X射线衍射仪测量一次，退火温度为 350—1100℃．

Y-4Q 型全自动X射线衍射仪是荷兰 Philips 公司与中国丹东仪器厂联合生产的．该机测角仪精度达 10^{-3} 度，最大计数率为 5×10^5cps，最大累积强度为 4×10^9．我们将注入样品在 Bragg 角附近连续扫描，得到了 Si 的 Cu K_α 辐射的衍射图形．根据 Miller 指数标定法，标出了 K_α 衍射图形所对应的晶面指数[400]，[111]等．衍射的所有数据都储存在计算机磁盘中，因此我们可以得到在 Bragg 角附近晶体对X射线反射的大小．

三、多层模型损伤度胁变函数

离子注入损伤层一般是非均匀的，其损伤度与晶格胁变都是深度的函数．只要把注入层分成许多薄层，每一薄层内的损伤可看成是均匀的，因此，注入层可看成由许多均匀薄层组成，这就是多层模型[6]．

1. 损伤度的建立

由于研究离子注入辐射损伤的方法不同，损伤度的定义有很多种．Watanabe 等人[7]用消光系数的变化来定义损伤度；Erman 等人[8]用注入的损伤区与整体的体积比定义损伤度；莫党等人[9]用复折射率的变化定义损伤度，为了更好地反映出离子注入引起晶体微观结构的变化，我们用结构因子的变化定义损伤度

$$w=\frac{F_{hkl}^0-F_{hkl}^i}{F_{hkl}^0}=1-\frac{F_{hkl}^i}{F_{hkl}^0}. \tag{1}$$

式中 F_{hkl}^i 为第 i 个损伤薄层内晶体的结构因子；F_{hkl}^0 为完整晶体的结构因子．显然，损伤度 w 的变化范围为 0—1．

2. 计算方法

到目前为止，尚没有办法从损伤层对X射线的衍射分布直接得出胁变分布，因此需要先给出一个试探胁变函数，由它计算衍射强度，然后进行模拟迭代．根据多层模型把注入层分成 N 个薄层，每个薄层包含 n 个晶体平面．在薄层内，胁变损伤度可认为不变．考虑由于胁变 $\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_i$ 和损伤度 w_i 之间的位相差以及相邻薄层间的位相差，根据X射线与晶体内电子相互作用的理论，可得 N 个薄层的反射振幅为

$$R_N=\sum_{i=1}^{N}|q_i|\exp\left[i\left(\frac{n\delta_i}{2}+\phi_i\right)\right]\frac{\sin\dfrac{n\delta_i}{2}}{\sin\dfrac{\delta_i}{2}}. \tag{2}$$

式中 q_i 为第 i 个薄层反射振幅与入射振幅之比；n 为每个薄层内的晶体平面个数．

$$\phi_j = \sum_{i=1}^{j-1} n_i\delta_i = n\sum_{i=1}^{j-1}\delta_i, \quad \phi_1 = 0. \tag{3}$$

式中 ϕ_j 为第 j 个薄层位相.

$$\delta_i = \frac{4\pi}{\lambda} d\cos\theta_B \cdot \Delta\theta + 2\pi\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_i. \tag{4}$$

James[10] 专门研究了完整晶体在 Bragg 主峰附近的反射振幅为

$$R_0(\Delta\theta) = \frac{1}{2P}\left(1 + \frac{1}{4P^2}\right), \tag{5}$$

$$P = -\frac{\sin 2\theta_B}{e^2/mc^2}\frac{\pi V\Delta\theta}{\lambda^2|F^0_{hkl}|}. \tag{6}$$

总的反射振幅为

$$R(\Delta\theta) = R_N(\Delta\theta) + R_0(\Delta\theta), \tag{7}$$

反射强度为

$$I(\Delta\theta) = R_N(\Delta\theta)R_N^*(\Delta\theta) + R_0^2(\Delta\theta) + 2R_0(\Delta\theta)R_e[R_N(\Delta\theta)]. \tag{8}$$

将 $\Delta d/d$ 和 w 代入上式可得因离子注入而产生畸变的晶格对于X射线反射的总强度.

3. 试探胁变函数

前面说过，我们先给出一个试探胁变函数. 由(8)式计算衍射强度与实验值模拟迭代得到损伤层内的胁变分布. 迭代过程中用 Levenberg-Marquardt[11] 最优化方法，Fortran 语言，程序自编，Jacobi 矩阵中的偏导数由两点割线法求出，选用目标函数.

$$F(b_1,\cdots,b_5,\Delta\theta) = \frac{1}{\sqrt{N-M}}\left[\frac{I_{cal}(b_1,\cdots,b_5,\Delta\theta) - I_{exp}(\Delta\theta)}{I_{exp}(\Delta\theta)}\right]^2. \tag{9}$$

式中 $b_1,\cdots,b_5$ 为待定参数；M 为实验点数；N 为多层模型的层数. 通过求目标函数的最小值求出胁变分布，使理论计算出的衍射强度与实验值在最小二乘法下误差最小，最后得到与实验曲线拟合较好的胁变函数. 我们对不同注入剂量样品，选用了高斯函数、多项式等多种试探胁变函数与实验曲线拟合，结果误差都比较大. 最后，选线性函数与高斯函数构成的分段函数与实验曲线拟合最好(如图 1).

$$\frac{\Delta d}{d}(t) = \begin{cases} b_1 t + b_2 & t \leqslant b_4 \\ b_3\exp\left[-\left(\dfrac{t-b_4}{b_5}\right)^2\right] & t > b_4 \end{cases} \tag{10}$$

式中 t 为注入深度.

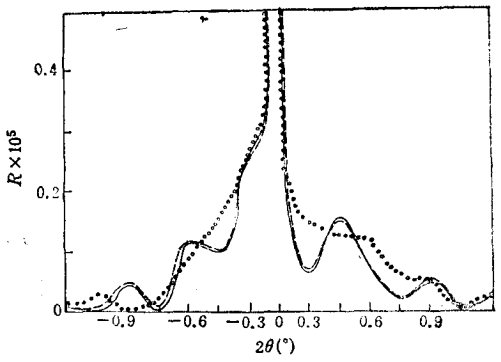


图 1

—— 为分段胁变函数对应的曲线；　○○○ 为高斯胁变函数对应的曲线；　--- 为实验曲线；　5×10^{12}atom/cm²；　[400]晶面

从物理上考虑，胁变分布应为高斯函数 (LSS 理论). 但我们的计算表明分段函数比高斯函数拟合得更好. 它表明在我们的实验条件下离子注入产生的晶格胁变开始是线性

的，以后为高斯函数．选定试探胁变函数后，我们对不同注入剂量[400]，[111]晶面的衍射分布进行拟合．结果表明，衍射分布只存在大小的差别，故对不同的实验条件选用相同形式的试探胁变函数是合理的．

四、结 果 讨 论

图 2 为不同注入剂量[400]晶面胁变随深度的分布．可以看出剂量越大，注入层内胁

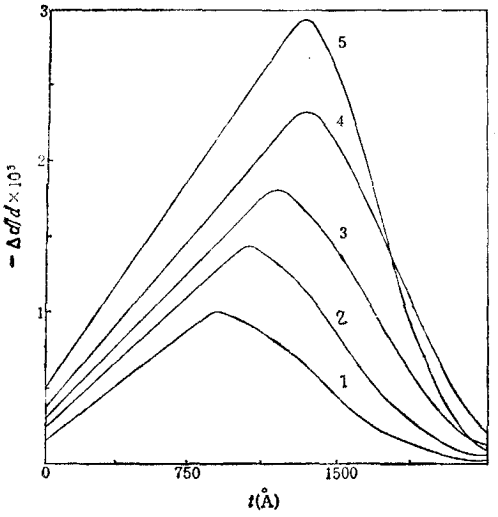


图 2

曲线 1 为 5×10^{12}；曲线 2 为 5×10^{13}；曲线 3 为 5×10^{14}；曲线 4 为 5×10^{15}；曲线 5 为 1×10^{16}，单位为 atom/cm²；[400]晶面

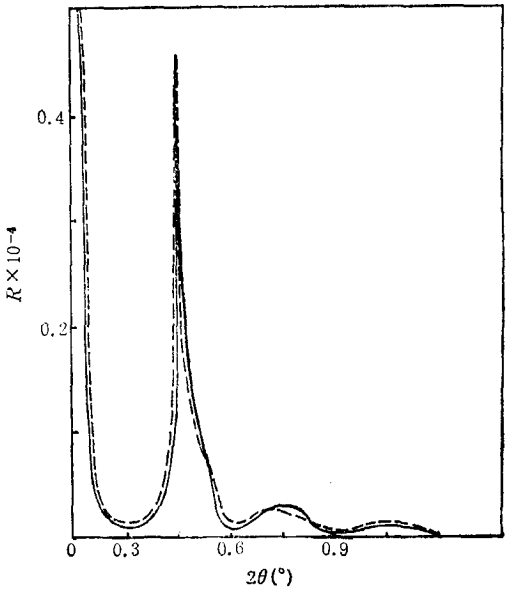


图 3

5×10^{12}atom/cm²；[111]晶面

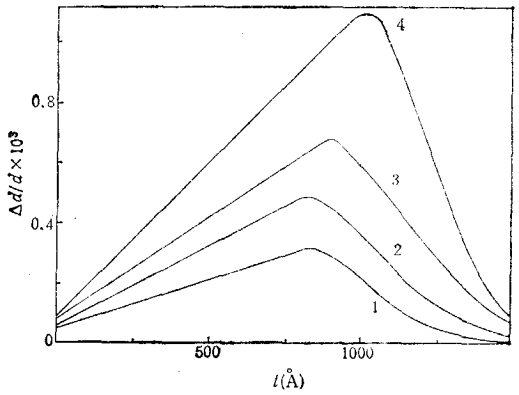


图 4

曲线 1 至 3 同图 2；曲线 4 为 1×10^{16}；单位为 atom/cm²；[111] 晶面

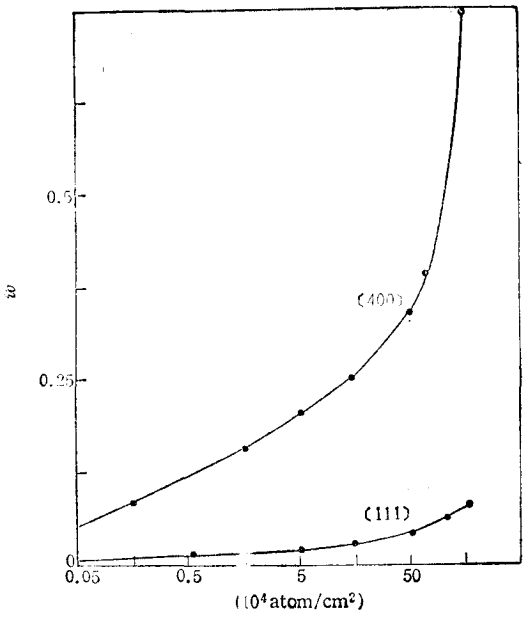


图 5

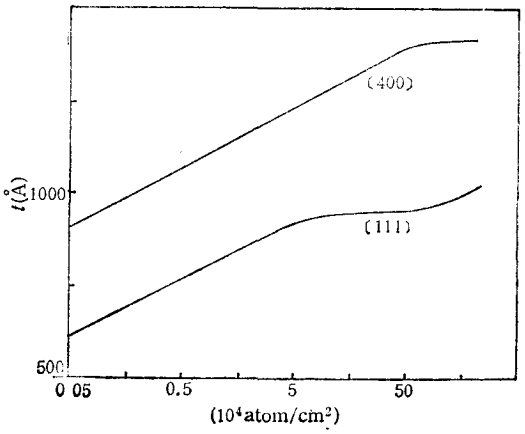


图 6

变越大．损伤深度也随剂量的增大而增大，但增加的较小．胁变最大值为 1.0×10^{-3}(5×10^{12}atom/cm²) 和 2.9×10^{-3} (1×10^{16}atom/cm²)．它比 Golovin 等人[12]给出的 5×10^{-4} (5×10^{12}atom/cm²) 略大一些，其原因是我们注入的能量高，故损伤严重．图 3 和图 4 为[111]晶面的拟合情况和胁变分布．可以看出其衍射大小是[400]的 10 倍左右，其胁变比[400]小．与[400]衍射情况相反，[400]晶面 $\frac{\Delta d}{d} < 0$．而[111]晶面 $\frac{\Delta d}{d} > 0$．[111] 晶面的胁变最大值为 3.02×10^{-4} (5×10^{12}atom/cm²) 和 1.08×10^{-3} (1×10^{16} atom/cm²)．其原因是注入沿〈100〉晶向偏 7° 角，而[111]晶面与〈100〉晶向成 45° 角，不仅胁变大小比[400]小，而且胁变方向也不同．结果使[111]晶面间距略有增大．这个结果使 Speriosu 等人[13]的预言得到了证实．

图 5 为[400]和[111]的最大损伤度随剂量的变化曲线．对于 [400]，当剂量达 1×10^{16}atom/cm² 时，最大损伤度 $w = 0.706$．此时，注入层内已形成非晶质层．Kimerling[14]和莫党等人[15]认为 $w = 0.5$ 即可看成为非晶态，与此相对应的剂量为临界剂量．高于临界剂量的离子注入会形成非晶层莫党等人早已发现．我们从图 4 上给出的结果可以计算出剂量为 1×10^{16}atom/cm² 时，非晶层厚度约为 720 Å，位于注入层中距表面 870—1590 Å 处．图 6 给出了最大损伤度所对应的深度随剂量变化的曲线．对于[400]，这个深度开始随剂量近似线性增大，超过临界剂量后不再增大．对[111]，这个深度开始也随剂量线性增大，剂量比较高时 ($>5 \times 10^{14}$atom/cm²) 增加的缓慢．Kyutt 等人[16]在研究 B^+ 注入 Si 时也发现了这个深度随剂量线性增加的现象．

关于晶格胁变我们可以从离子注入引起晶体原子位移考虑，在注入层内，设原子位移为高斯分布[17]，则注入层内结构因子

$$F'_{hkl} = \exp\left(-\frac{8\pi^2}{\lambda^2}\sin^2\theta_B \cdot \bar{u}_i^2\right) F^0_{hkl}. \tag{11}$$

式中 λ 为X射线波长; $\bar{u}_i^2$ 为原子均方位移

$$\bar{u}_i^2 = \frac{\lambda^2}{8\pi^2\sin^2\theta_B}\ln\frac{1}{1-w}. \tag{12}$$

由此可知原子均方位移是注入剂量和深度的函数. 注入层内平均胁变为

$$\left\langle\frac{\Delta d}{d}\right\rangle = \int\left[\frac{\Delta d}{d}(t)\right]dt \Big/ \int dt, \tag{13}$$

$$\Delta a = \sqrt{h^2+k^2+l^2}\,\Delta d. \tag{14}$$

由 $\bar{u}_i^2$ 和 $\frac{\Delta d}{d}$ 可求得晶格常数变化的平均值和最大值. 表 1 给出了不同注入剂量[400]晶面在 900 Å处原子的均方位移和晶格常数变化的平均值和最大值.

表 1

D(atom/cm^2)	5×10^{12}	1×10^{13}	5×10^{13}	1×10^{14}
$\bar{u}_i^2$(Å^2)	5.35×10^{-3}	6.98×10^{-3}	1.03×10^{-2}	1.19×10^{-2}
$\Delta\bar{a}$(Å)	1.789×10^{-3}	2.117×10^{-3}	3.784×10^{-3}	4.379×10^{-3}
$(\Delta a)_{max}$(Å)	5.384×10^{-3}	6.517×10^{-3}	7.711×10^{-3}	8.309×10^{-3}
D(atom/cm^2)	5×10^{14}	1×10^{15}	5×10^{15}	1×10^{16}
$\bar{u}_i^2$(Å^2)	1.70×10^{-2}	1.92×10^{-2}	2.51×10^{-2}	7.87×10^{-2}
$\Delta\bar{a}$(Å)	4.903×10^{-3}	5.410×10^{-3}	6.324×10^{-3}	7.966×10^{-3}
$(\Delta a)_{max}$(Å)	9.992×10^{-3}	1.043×10^{-2}	1.260×10^{-2}	1.597×10^{-2}

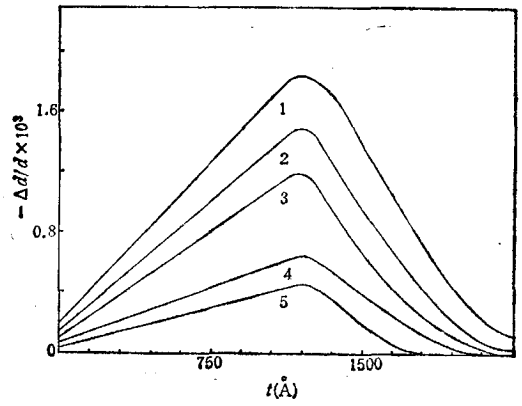


图 7

曲线 1 为室温; 曲线 2 为 550℃; 曲线 3 为 700℃; 曲线 4 为 900℃; 曲线 5 为 1100℃

目前人们对注入层内胁变产生的原因尚不十分清楚. 我们认为胁变的产生不仅与原子位移有关,还与离子注入产生的缺陷类型和缺陷密度有关. Sorkin 等人[18]用电子显微镜研究 B^+ 注入 Si (40keV, 6×10^{15}atom/cm^2), 发现缺陷大小为 40—50 Å. 我们用 180keV, 5×10^{15}atom/cm^2 的 N_1^+ 注入 Si, 其注入层厚为 2250 Å 左右, 在 40×50 Å^2 内将有两个注入离子. 背散射实验表明, 每一个注入离子将使大约 10 个 Si 原子移位产

生 10 个 Frenkel 缺陷对。因此高剂量（$>5\times10^{15}$atom/cm^2）注入主要是产生点缺陷结团，故胁变较大。低剂量（$<5\times10^{14}$atom/cm^2）注入主要产生点缺陷，故胁变较小。

图 7 给出了剂量为 5×10^{14}atom/cm^2，不同退火温度[400]晶面胁变随深度的变化曲线。可以看出，注入层中胁变随退火温度的升高而明显减小。当退火温度为 900℃ 时，胁变的最大值仅为原来的 1/3；当退火温度达 1100℃ 时，胁变的深度减小了大约 500 Å，注入层中的胁变不到原来的 1/4。这与我们以前的工作结果基本一致[19]。

[1] K. Komenou, I. Hirai, K. Asama and M. Sakai, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 5816.
[2] A. Singh, R. A. Lessard and E. J. Knystautas, *Thin Solid Films*, **138** (1986), 79.
[3] B. C. Larson and J. F. Barhorst, *J. Appl. Phys.*, **51** (1980), 3181.
[4] C. R. Wie, T. A. Tombrello and T. Vreeland, *J. Appl. Phys.*, **59**(1986), 3743.
[5] P. Zaumseil, U. Winter, F. Cembali, M. Servidori and Z. Sourek, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **100 (1987), 95.**
[6] 何星飞、莫　党，物理学报，**35**(1986)，1567.
[7] K. Watanabe, M. Miyao, I. Takemoto and N. Hashimoto, *Appl. Phys. Lett.*, **34** (1979), 518.
[8] M. Erman and J. B. Theeten, *Surf. Sci.*, **135** (1983), 353.
[9] 江任荣、莫　党等，物理学报，**36**(1987)，1064.
[10] R. W. James, The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays, Cornell U. P, Ithaca **N. Y. (1965).**
[11] 何星飞、莫　党，中山大学学报，(3)(1986)，81.
[12] A. L. Golovin, R. M. Imamov and E. A. Kondrashkina, *Phys. Stat. Sol.*, (a)**88** (1985), 505.
[13] V. S. Speriosu, H. L. Glass and T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **34**(1979), 539.
[14] L. C. Kimerling and J. M. Poade, Lattice Defects in Semiconductors, (1974), p. **129.**
[15] 洪　英、莫　党，半导体学报，**7**(1986)，601.
[16] R. N. Kyutt, P. V. Petrashen and L. M. Sorokin, *Phys. Stat. Sol.*, **(a)60 (1980), 381.**
[17] V. S. Speriosu, *J. Appl. Phys.*, **52** (1981), 5094.
[18] L. M. Sorkin and A. A. Sitnikova, *Fiz tverd Tela*, **20** (1978), 501.
[19] M. Delu *et al.*, 1988 年超大规模集成电路工艺表征国际学术会议论文集.

XRD STUDY OF N_2^+ IMPLANTED Si

MA DE-LU　SHANG　DE-YING　YU JIN-HUA

(Department of Physics, Liaoning University, Shenyang)

ABSTRACT

The distributions of X-ray diffraction (XRD) of N_2^+ (180 keV) implanted Si are presented. On the basis of trial and error strain function and multilayer model, according to kinematic theory of XRD, with Levenberg-Marqardt optimization method to simulate experimental curve. we computed the strain distribution as the functions of depth. dose and annealing temperature. The results are analysed and discussed.