

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУОКСИ ГЕРМАНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОЙ ИОНАМИ КРЕМНИЯ

И. П. Акмиченко, В. В. Краснопевцев, Л. Цайасова

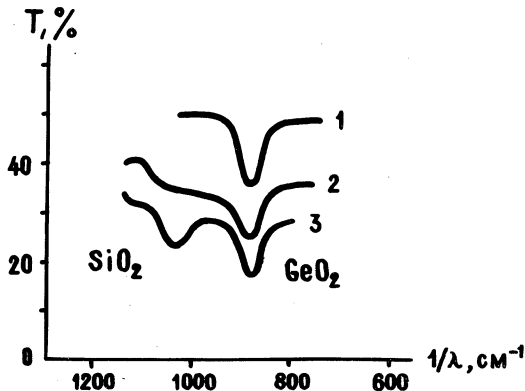
УДК 539.219.3 + 539.216.22 + 546.289

Исследованы спектры ИК поглощения и отражения в УФ области двуокиси германия, имплантированной ионами Si с энергией 40 кэВ (доза $3,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Структура спектров отражения в области 6–14 эВ зависит от плотности тока ионного пучка. В результате отжига при 500°C образуется гетерофазная система $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$, которую можно использовать в качестве пассивирующей пленки для германия.

Исследования отражения в УФ области спектра и ИК поглощения GeO_2 гексагональной и стеклообразной модификаций показывают, что внедрение ионов при дозах выше $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ приводит к существенному уменьшению скорости травления оксида в воде, обусловленному изменением структуры /1/. Однако после отжига при температуре около 500°C в атмосфере скорость травления GeO_2 , имплантированного ионами H, Ag, B, практически восстанавливается. Наиболее глубокие структурные превращения в GeO_2 происходят при внедрении P и Si, изоморфно замещающих атомы Ge. Вместе с тем, было обнаружено, что степень изменения структуры зависит не только от величины дозы, но и от плотности тока ионного пучка.

В настоящей работе предпринята попытка синтезировать твердый раствор $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ при ионной имплантации Si в двуокись германия. Одновременно исследуется корреляция между плотностью тока ионного пучка и содержанием новой фазы в имплантированном слое. Внедрение ионов Si с энергией 40 кэВ в пленки GeO_2 , выращенные путем анодного окисления германия, проводилось при комнатной температуре и дозе ионов $3,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, соответствующей примерно 10% SiO_2 в GeO_2 . Плотность тока ионного пучка Si составляла 0,5; 0,8 и 2,5 мкА/см². Отжиг имплантированного GeO_2

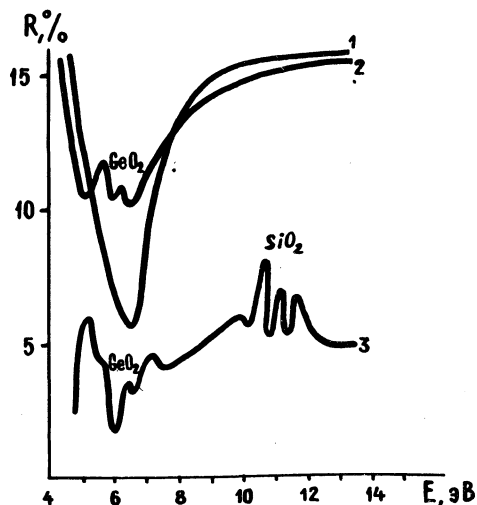
производился при 500°C в течение 30 мин. Спектры отражения в УФ области (спектрометр MVR-100, энергия фотонов 5–14 эВ) и спектры ИК поглощения (спектрометр UR-40, диапазон $700\text{--}1300\text{ см}^{-1}$) снимались при комнатной температуре до и после термообработки.



Р и с. 1. Спектры ИК пропускания GeO_2 : исходная пленка (1), Si-имплантированный GeO_2 до (2) и после (3) отжига при 500°C , 30 мин. Кривые 2 и 3 смещены относительно кривой 1 на 15 и 20% соответственно

На рис. 1 представлены спектральные кривые ИК поглощения исходной пленки GeO_2 (1) после ионной имплантации (2) и после отжига (3). В результате внедрения ионов Si наблюдается уменьшение поглощения в полосе с максимумом при 880 см^{-1} , характерной для колебаний связи Ge-OGe. Одновременно с коротковолновой стороны этого максимума появляется дополнительное поглощение, простирающееся до 1100 см^{-1} . Уменьшение поглощения в максимуме при 880 см^{-1} и увеличение ИК поглощения в довольно широкой спектральной области объясняются, по всей вероятности, уменьшением числа осцилляторов Ge-OGe и образованием связей нового типа. Широкая бесструктурная полоса поглощения в интервале волновых чисел $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ связана, по-видимому, с перекрытием полос, обусловленных аморфными SiO ($1000\text{--}980\text{ см}^{-1}$), SiO_2 ($1090\text{--}1050\text{ см}^{-1}$) и Si_2O_3 ($1060\text{--}1020\text{ см}^{-1}$). Последующий отжиг Si-имплантирован-

ного GeO_2 на подложке из Ge приводит к возникновению единичного максимума при 1080 см^{-1} , который отвечает SiO_2 (кривая 3). Изменение j ($0,5-2,5 \text{ мкА/см}^2$) в спектрах поглощения практически не проявляется.

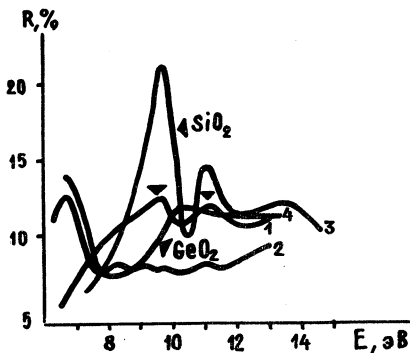


Р и с. 2. Спектры отражения GeO_2 , имплантированного кремнием при дозе $3,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и j 2,5 (1), 0,8 (2) и 0,5 (3) мкА/см^2

На рис. 2 приведены спектры отражения пленок GeO_2 после внедрения ионов Si при разных значениях j . Структура спектров отражения оказывается тем богаче, чем меньше величина j . При максимальном значении $j = 2,5 \text{ мкА/см}^2$ (кривая 1) в спектре отражения наблюдается глубокий минимум около 7 эВ, а в коротковолновой области полностью отсутствует какая-либо структура. При $j = 0,5 \text{ мкА/см}^2$ (кривая 3) в спектре появляются структура, характерная для гексагонального GeO_2 (область 5–8 эВ), и несколько добавочных осциллирующих максимумов в области 11–14 эВ, которые можно приписать вновь образованным связям Si с O^{2-} , что находится в согласии с данными об ИК поглощении.

Наконец, на рис. 3 представлены спектры отражения Si -имплантированных пленок GeO_2 после термообработки при 500°C (кривые

I и 2). Для сравнения показаны спектры стеклообразных окислов SiO_2 (3) и GeO_2 (4). В пленке GeO_2 , имплантированной при меньшем значении j , наблюдаются два широких максимума (отмечены стрелками), совпадающие с максимумами отражения SiO_2 . В спектре



Р и с. 3. Спектры отражения GeO_2 , имплантированного кремнием при $j = 0,5$ (1) и $2,5$ (2) мкА/см^2 , после отжига при 500°C ; стеклообразного SiO_2 (3) и стеклообразного GeO_2 (4)

отражения образца, подвергнутого бомбардировке при более высоком значении j , отчетливые максимумы, характерные для SiO_2 , отсутствуют, хотя кривая отражения имеет немонотонный вид.

Полученные данные указывают на образование фазы SiO_2 в слое GeO_2 при имплантации Si. Синтез SiO_2 протекает, по-видимому, в результате разрыва связей Ge-O-Ge, освобождения атомарного кислорода, образования новых связей Si-O и дальнейшего роста фазы SiO_2 из элементарных зародышей в процессе последующей термообработки. Наиболее интенсивное образование новых молекулярных комплексов происходит в клиньях смещений (тепловых клиньях), где в течение очень короткого времени выделяется существенная часть кинетической энергии внедренных атомов. Эти клинья представляют собой области возбужденного состояния конденсированной фазы, которое характеризуется высокими давлением и температурой. Вероятность образования определенных молекулярных связей будет тем вы-

ше, чем ниже энергия образования радикалов, так что в среднем, при достаточном насыщении имплантированного слоя GeO_2 атомами Si, из всех возможных связей в первую очередь будут возникать связи O-Si-O и Si-O. Энтальпия образования таких радикалов, как SiO, GeO, Ge_2 , SiGe, Si_2 , а также аморфных SiO_2 , GeO_2 , SiO, GeO из элементов в их стандартном состоянии при 298 K составляет, соответственно, -1,07; -0,32; 4,99; 5,48; 6,16; -9,3; -5,6; -4,5; -2,7 эВ на молекулу /3/. При этом процесс образования SiO_2 оказывается более эффективным при малых j. Это обстоятельство можно объяснить более высокой степенью аморфизации при низких плотностях тока ионного пучка, поскольку при повышенной величине j кристаллизация (рекристаллизация) аморфной фазы начинается в процессе бомбардировки /4/.

Si-имплантированные пленки GeO_2 после отжига не растворяются в воде. Тот факт, что в спектре отражения не было замечено переходов, которые можно было бы приписать твердому раствору GeO_2 - SiO_2 (в области спектра 5,6-8,1 эВ), говорит об образовании в имплантированном слое гетерофазной системы.

Таким образом, внедрение ионов Si в GeO_2 при малых значениях j и последующая термообработка при 500°C приводят к образованию гетерофазной системы GeO_2 - SiO_2 , которая может быть использована в качестве пассивирующей пленки для германия, так как она является гораздо более устойчивой к влаге, по сравнению с двуокисью германия стеклообразной или гексагональной модификаций.

Авторы благодарны X. Р. Каздаеву за проведение ионного внедрения.

Поступила в редакцию
2 июня 1977 г.

Л и т е р а т у р а

1. И. П. Акимченко, В. В. Галкин, В. В. Краснопецев, В. С. Крашенинников, Ю. В. Мелютин, А. В. Спицын, Микроэлектроника, 2, в.2, 166 (1973).
2. Л. Ражаова. Czechoslovak J. Phys., **19**, 1265 (1969).
3. Л. П. Рузинов, Б. С. Гуляницкий. Равновесные превращения металлургических реакций. М., Изд-во "Металлургия", 1975 г.
4. Н. Н. Герасименко, А. В. Двуреченский, С. И. Романов, Л. С. Смирнов, ФТП, 7, в. II, 2195 (1972).