

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕФЕКТОВ И МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В КРЕМНИИ, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ УГЛЕРОДА

Артамонов В. В., Валах М. Я., Кириш Ф., Ключ Н. И.,  
Литовченко В. Г., Нечипорук Б. Д., Романюк Б. Н.

Исследован монокристаллический Si, имплантированный ионами C<sup>+</sup> с энергией 135 кэВ, дозой  $8 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>, методами электроотражения и комбинационного рассеяния света. В результате обнаружено, что в облученных образцах существует слоистое распределение дефектов. Изучены изменение механических напряжений и распределение дефектов и их комплексов в процессе последующих низкотемпературных и высокотемпературных отжигов.

В настоящее время большое внимание уделяется изучению примеси углерода в кремнии [1-3].

Влияние углерода на свойства кристаллов кремния определяется главным образом его участием в образовании сложных комплексов с атомами легирующей примеси, точечными дефектами и кислородом. По отношению к кислороду влияние углерода оказывается сложным и связано с изменением условий преципитации кислорода, ускорением образования высокотемпературных и замедлением образования низкотемпературных кислородных термодоноров [1, 2].

Атомы углерода при дисперсном растворении в решетке кремния занимают положение замещения, а поскольку ковалентный радиус углерода (0.077 нм) гораздо меньше, нежели кремния (0.117 нм), то в области нахождения C в решетке Si создаются напряжения растяжения. В связи с этим имплантация углерода в кремний представляет большой фундаментальный и прикладной интерес. При этом имеется возможность введения углерода на контролируемую глубину с определенной концентрацией и образования новой фазы SiC внутри кремниевой матрицы [4-5].

Цель настоящей работы — исследование слоев Si, имплантированных ионами углерода, методами лазерного комбинационного рассеяния света (КРС) и электроотражения (ЭО).

### Методика эксперимента

Исследования были выполнены на пластинах p-Si КДБ-10. После стандартных обработок поверхности, включающих шлифовку и химико-динамическую полировку, образцы имплантировались ионами углерода с энергией 135 кэВ и дозой  $8 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>. Затем проводился быстрый термический отжиг при  $T = 1100$  °C длительностью 10 с либо низкотемпературный отжиг при 650 °C в течение 1 ч в атмосфере кислорода.

Исследование пространственного распределения изменения постоянной решетки кремния проводилось путем измерения кривых дифракции рентгеновских лучей с помощью трехкристального спектрометра.

Спектры КРС измерялись на установке, собранной на базе спектрометра ДФС-24. Регистрация осуществлялась охлаждаемым ФЭУ-136 в режиме счета фотонов. Для возбуждения спектров КРС использовалось излучение аргонового

и криптонового лазеров. Для предотвращения нагрева образца мощность излучения во всех случаях не превышала 100 мВт, а фокусировка осуществлялась цилиндрической линзой. Геометрия эксперимента — «на отражение».

Глубина  $d$  зондируемого слоя Si в КРС, которая определяется коэффициентом поглощения возбуждающего излучения ( $d=1/2\alpha$ ), может быть получена для разных длин волн  $\lambda$  излучения аргонового и криптонового лазеров при использовании известных значений  $\alpha$  [6]:  $d=211, 246, 341$  и  $1510$  нм для  $\lambda=476.5, 487.9, 514.5$  и  $647.1$  нм соответственно.

Спектры ЭО измерялись по стандартной электролитической методике [7] при комнатной температуре в неполяризованном свете. Измерения выполнялись в области проявления первых прямых зона-зонных переходов  $E_1$  ( $E'_0$ ) ( $h\nu=3-4$  эВ), при этом глубина проникновения света составляла величину  $\sim 10$  нм [6]. В дальнейшем анализируются параметры перехода  $E_1$  (энергетическое положение  $E$  и лоренцевский параметр уширения  $\Gamma$ ), полученные в результате процедуры подгонки теоретического спектра к экспериментальному, как описано в [8].

## Результаты эксперимента

Известно, что в спектре КРС кремния присутствуют фундаментальная полоса рассеяния на длинноволновых оптических фонах центра зоны Бриллюэна ( $\nu\approx 520$  см<sup>-1</sup>) и две более слабые полосы, обусловленные процессами рассеяния второго порядка на акустических ( $\sim 300$  см<sup>-1</sup>) и оптических ( $\sim 1000$  см<sup>-1</sup>) колебаниях решетки [9]. Параметры фундаментальной полосы (частотное положение, полуширина и асимметрия) дают возможность не только качественно, но и количественно характеризовать структурное совершенство монокристалла [10], в том числе толщинное распределение этих параметров при использовании возбуждающего света с различной длиной волны.

На рис. 1, а показаны спектры КРС Si, имплантированного ионами углерода с энергией 135 кэВ, дозой  $8 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>, в области фундаментальной полосы, полученные при возбуждении излучением разных длин волн аргонового и криптонового лазеров. Видно, что при изменении толщины тестируемого слоя в имплантированном образце по сравнению с исходным образцом в спектре КРС происходят существенное уменьшение интенсивности, увеличение полуширины и сдвиг частотного положения полосы рассеяния. Это отражает тот факт, что нарушения, созданные имплантацией ионов углерода, неоднородно распределены по толщине образца.

На рис. 1, б показаны спектры КРС Si, исходного образца (1), образцов, подвергнутых имплантации (2), последующему низкотемпературному отжигу (3) и быстрому высокотемпературному отжигу (4). Изменения полуширины, частотного положения и интенсивности фундаментальной полосы свидетельствуют о том, что восстановление структурного совершенства кристаллической структуры имплантированного Si происходит по-разному для используемых режимов отжига.

Для более детального анализа этих изменений нами была проанализирована зависимость полуширины полосы рассеяния от толщины тестируемого слоя (рис. 2). Видно, что для имплантированного образца (1) с увеличением толщины тестируемого слоя сначала наблюдалось увеличение полуширины, а затем ее уменьшение. Причем величина полуширины в этом случае существенно превышает ее значение для исходного образца ( $\Gamma=3.7$  см<sup>-1</sup>). В случае низкотемпературного отжига (2) изменение имеет подобный характер, но абсолютные значения полуширины не столь велики. Отметим, что в этом случае полуширина полосы в приповерхностной области значительно меньше, чем для имплантированного и отожженного при высокой температуре образцов, а на глубине  $d=1.5$  мкм больше соответствующих значений. В случае быстрого высокотемпературного термического отжига наблюдается немонотонная зависимость (3), и при  $d=1.5$  мкм полуширина достигает значения, характерного для исходного образца. На том же рисунке показаны значения полуширины спектров ЭО, соответствующие поверхностному слою ( $\sim 10$  нм). Видно, что для имплантированного образца имеет место значительное увеличение параметра уширения  $\Gamma$  по сравнению с исходным монокристаллом. Отжиг в обоих случаях приводит

к восстановлению структурного совершенства приповерхностного слоя практически до исходных значений, что проявляется в уменьшении параметра  $\Gamma$  до величин, характерных для неимплантированного материала. Последнее соответствует тенденции улучшения структуры ионноимплантированного кремния при отжиге, наблюдаемой по спектрам КРС.

На рис. 3, а показаны рассчитанные методом Монте-Карло профили распределения атомов углерода (1) и вакансий (2), созданных имплантацией ионов  $C^+$  ( $E=135$  кэВ,  $\Phi=8 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$ ). Из сравнения рис. 2 и 3, а видно, что наиболее значительные изменения полуширины линий КРС, концентрации атомов угле-

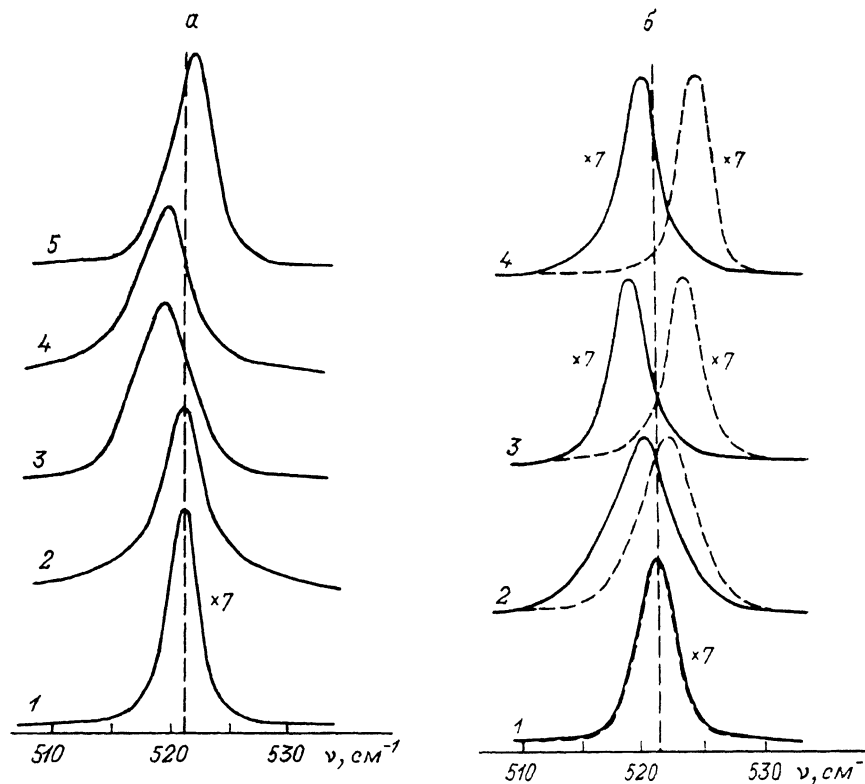


Рис. 1. Спектры КРС Si в области частот 510—530 см $^{-1}$ .

а — исходного (1) и имплантированного образца, полученные при возбуждении излучением аргонового и криптонового лазеров с  $\lambda$  нм: 2 — 476.5, 3 — 487.9, 4 — 514.5, 5 — 647.1; б — исходного (1), имплантированного (2), подвергнутого низкотемпературному (3) и высокотемпературному (4) отжигам. Сплошными линиями показаны спектры, полученные при  $\lambda=514.5$ , штрихпунктирными — 647.1 нм.

рода и вакансий происходят в области толщин от  $R_p - \Delta R_p$  до  $R_p + \Delta R_p$ , где проекционный пробег  $R_p=300$  нм, а среднеквадратичное отклонение  $\Delta R_p=70.7$  нм для используемой энергии имплантации.

На рис. 3, б показаны зависимости относительного изменения параметра решетки Si с глубиной тестируемого слоя. Видно, что для имплантированного образца (1) относительное изменение параметра решетки намного больше, чем для образцов, подвергнутых последующим быстрому высокотемпературному (2) и низкотемпературному (3) отжигам. При этом низкотемпературный термический отжиг приводит к более эффективному восстановлению кристаллической структуры.

Изменение частотного положения фундаментальной полосы рассеяния в спектрах КРС обусловлено двумя причинами: наличием механических напряжений [11] и «размерным эффектом» [10]. В зависимости от знака механические напряжения могут приводить к сдвигам как в высокочастотную, так и в низкочастотную стороны. Размерный эффект, связанный с присутствием в образцах микрокристаллитов ограниченного размера, приводит к уширению полосы

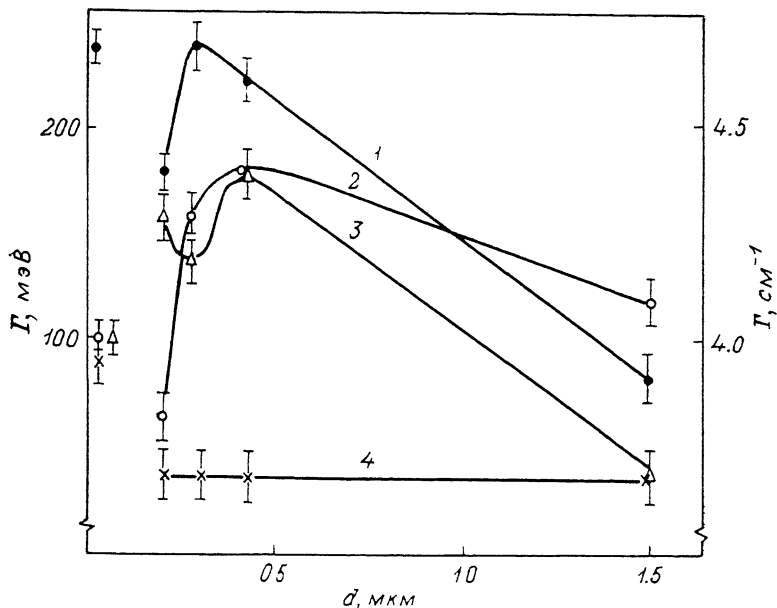


Рис. 2. Зависимость лоренцевского параметра уширения ( $\Delta_0$ ) и полуширины полосы рассеяния КРС на длинноволновых фонах центра зоны Бриллюэна Si от толщины зондируемого слоя: имплантированного (1), подвергнутого низкотемпературному (2) и высокотемпературному (3) отжигам и исходного образца (4).

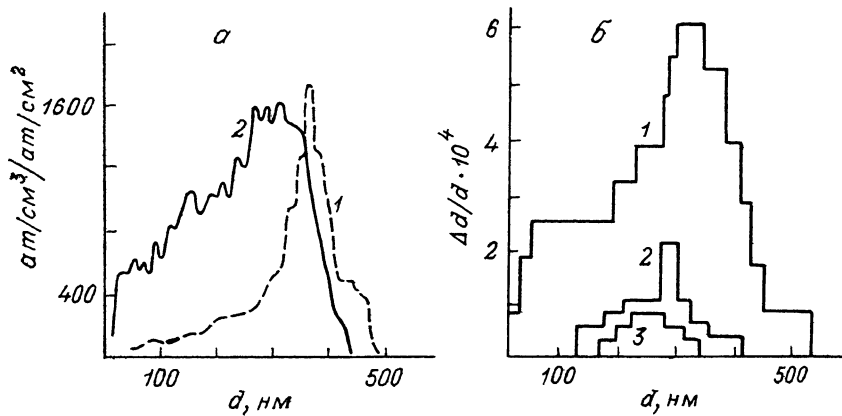


Рис. 3.

а — профили пространственного распределения атомов углерода (1) и вакансий (2), рассчитанные методом Монте-Карло для энергии ионов  $C^+$   $E=135$  кэВ и дозы  $\Phi=8 \cdot 10^{18}$   $см^{-2}$ ; б — зависимость относительного изменения параметра решетки Si от глубины тестируемого слоя для имплантированного (1), подвергнутого высокотемпературному (2) и низкотемпературному (3) отжигам образца Si.

и ее сдвигу в низкочастотную сторону. Поэтому определение механических напряжений по частотному сдвигу без учета влияния размерного эффекта может привести к завышенным либо заниженным результатам. Нами была использована модель «пространственной корреляции фононов» [10] для учета частотного сдвига, обусловленного размерным эффектом, и только после этого были определены механические напряжения с использованием выражения [12]

$$\sigma = -2.49 \cdot 10^8 \Delta\nu,$$

где  $\Delta\nu$  измеряется в  $\text{см}^{-1}$ .

Полученные результаты для разных тестируемых толщин приведены на рис. 4. На том же рисунке приведены значения механических напряжений, полу-

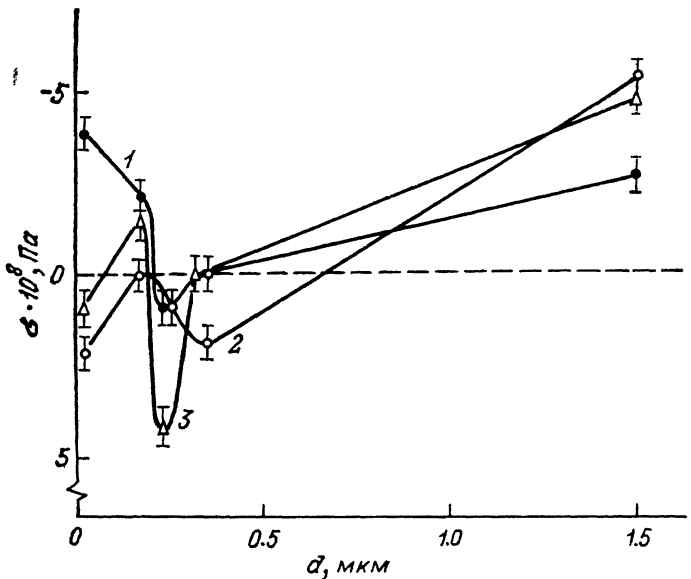


Рис. 4. Зависимость механических напряжений  $\sigma$  от толщины тестируемого слоя, полученных из спектров ЭО и КРС, имплантированного образца (1), подвергнутого низкотемпературному (2) и высокотемпературному (3) отжигам.

ченные из спектров ЭО по изменению энергетического положения перехода  $E_1$ . Для оценки величины механических напряжений в тестируемом слое использовалось следующее соотношение [13]:

$$\frac{\partial E}{\partial P} = 5.1 \cdot 10^{-11} \text{ эВ/Па}.$$

Наблюдается неплохое соответствие данных, полученных обоими методами.

### Обсуждение результатов

Экспериментальные результаты показывают, что изменение измеряемых параметров проявляет отчетливую зависимость с глубиной от поверхности. Выделим условно три характерные области, отличающиеся распределением имплантированной примеси, точечных дефектов и их комплексов: I —  $0 < d < R_p - \Delta R_p$ ; II —  $R_p - \Delta R_p < d < R_p + \Delta R_p$ ; III —  $R_p + \Delta R_p < d < 1.5$  мкм. Как видно из приведенных выше расчетов и экспериментальных данных, наиболее сильные изменения полуширины фундаментальной полосы КРС, концентрации атомов углерода, вакансий и относительного изменения параметров решетки Si происходят в области II после имплантации ионов углерода. При последующих отжигах происходит восстановление кристаллической структуры за счет пространственного перераспределения точечных дефектов между слоями и их рекомбинации.

При низкотемпературном отжиге в атмосфере  $O_2$  происходит медленное окисление поверхности и генерация междоузельных атомов на границе раздела  $SiO_2-Si$ . По-видимому, они принимают участие в процессах восстановления структуры, о чем свидетельствует существенное уменьшение  $\Gamma$  в области *I* для образца, отожженного при  $650^\circ C$  (рис. 2, кривая 2), по сравнению с другими образцами. Другим важным моментом, влияющим на процессы отжига, является зарождение и рост дислокационных петель междоузельного типа в области *III*, в которой имеется существенное пересыщение междоузельными атомами Si, особенно при низкотемпературных отжигах. Как известно [14], рост дислокационных петель наблюдается после отжига структур, имплантированных легкими ионами, когда плотность энергии, выделенной в упругих столкновениях, превышает критическую величину  $5 \cdot 10^{21}$  кэВ/см<sup>3</sup>, что имеет место в наших экспериментах. Свидетельством образования дислокационных петель является увеличение  $\Gamma$  в области *III* (рис. 2, кривая 2). Более сложная картина наблюдается для распределения механических напряжений (рис. 4). После имплантации в области *II* наблюдаются напряжения растяжения, которые обусловлены тем, что часть атомов углерода встраивается в решетку Si в области распределения C, а также накоплением в этой области вакансионных дефектов. Междоузельные атомы  $Si_i$ , обладающие большой подвижностью при температурах имплантации ( $\sim 70^\circ C$ ), мигрируют в области *I* и *III*, обуславливая в них сжимающие напряжения. Однако результирующее напряжение в каждом слое определяется не только наличием точечных дефектов и атомов примеси, но и упругим взаимодействием с соседними слоями. Эффективные упругие константы последнего уменьшаются при «разрыхлении» системы ионной имплантацией. По этой причине, когда решетка разупорядочена, напряжения в основном определяются дефектами внутри слоя, тогда как при восстановлении структуры после отжига необходимо учитывать и упругие взаимодействия с соседними слоями.

При низкотемпературном отжиге дислокационные петли внедренного типа в области *III* приводят к увеличению сжимающих напряжений в этой области, вызывающих растяжение слоя *II*. В свою очередь в слое *II* встраивание атомов C в узлы дополнительно способствует возникновению внутренних напряжений того же знака. Растяжение в приповерхностной области *I* при низкотемпературном отжиге обусловлено как влиянием образующейся пленки  $SiO_2$ , так и напряжениями в более глубоко лежащих слоях. Именно с этим связано то, что на самой поверхности значение напряжений, определенное методом ЭО (рис. 4), значительно превышает значение, отвечающее только влиянию пленки  $SiO_2$  толщиной  $\sim 4$  нм ( $\sim 10^6$  Па). Существенное уменьшение растягивающих напряжений на расстоянии от поверхности 0.3 мкм связано с влиянием междоузельных атомов  $Si_i$ , инжестированных с границы  $SiO_2-Si$ .

При высокотемпературном отжиге степень пересыщения  $Si_i$  меньше, дислокационные петли не образуются и восстановление структуры идет путем миграции атомов  $Si_i$  в область *II* и их рекомбинацией с вакансиями. В этом случае наблюдается существенное уменьшение  $\Gamma$  в области *III* (рис. 2, кривая 3). Механические напряжения при высокотемпературном отжиге (рис. 4, кривая 3) определяются встраиванием углерода в узлы решетки (область *II*), диффузионным перераспределением  $Si_i$  из областей *I* и *III*, что увеличивает величину растяжения в области *II* и уменьшает протяженность области растяжений за счет миграции атомов  $Si_i$  и реакции  $C_s + Si_i \rightleftharpoons Si_s + C_i$ . При этом сжимающие напряжения в областях *I* и *II* связаны с влиянием растянутого слоя *II* на соседние слои. Для более детального анализа происходящих процессов в настоящее время проводятся исследования дозовых и температурных зависимостей измеряемых параметров.

В заключение сделаем следующие выводы.

1. С помощью оптических методов проведены исследования распределения дефектов и механических напряжений по глубине в имплантированных ионами углерода монокристаллических пластинах Si. Наблюдается корреляция полученных результатов с измерениями, проведенными рентгеновскими методами.

2. В имплантированном Si наблюдается слоистое распределение дефектов. Механические напряжения в каждом слое определяются внутренними и внешними факторами и изменяются с глубиной как по величине, так и по знаку.

3. Полученные результаты объяснены в рамках модели, предполагающей существенный вклад междоузельных атомов  $\text{Si}_i$  на распределение разупорядочений и механических напряжений в имплантированных структурах.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Lindstrom I. L., Weman H., Oehrlein G. S. // *Phys. St. Sol. (a)*. 1987. V. 99. N 5. P. 581—589.
- [2] Garverick L. M., Reif R. // *J. Electrochem. Soc.: Sol. Sci. a. Techn.* 1988. V. 135. N 10. P. 2620—2627.
- [3] Masebe M., Oshima R., Fujita F. // *Japan. J. Appl. Phys.* 1986. V. 25. N 1. P. 159—160.
- [4] Александров П. А., Баранова Е. К., Демаков К. Д., Игнатьев А. С., Комаров Ф. Ф., Новиков А. П. // *ФТП*. 1987. Т. 21. В. 5. С. 920—922.
- [5] Srikanth K., Chu M., Ashok S., Nguyen N., Vedam K. // *Thin Sol. Films*. 1988. V. 163. N 2. P. 323—329.
- [6] *Handbook of optical constants of solids* / Ed. by E. D. Palik. Orlando—San Diego—N. Y.—London—Toronto—Montreal—Sydney—Tokyo. 1985. P. 546—569.
- [7] Кардона М. Модуляционная спектроскопия. М., 1972. 416 с.
- [8] Zallen R., Paul W. // *Phys. Rev.* 1967. V. 155. N 3. P. 703—707.
- [9] Shukla A. K., Jain K. P. // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 34. N 12. P. 8950—8953.
- [10] Richter H., Wang Z. P., Ley L. // *Sol. St. Commun.* 1981. V. 39. N 5. P. 625—629.
- [11] Anastassakis K., Pinczuk A., Burstein E. // *Sol. St. Commun.* 1970. V. 8. N 2. P. 133—138.
- [12] Takahashi J., Makino T. // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 63. N 1. P. 87—91.
- [13] Vina L., Cardona M. // *Phys. Rev. B*. 1984. V. 29. N 12. P. 6739—6751.
- [14] Jones K. S., Prussin S., Weber E. R. // *Appl. Phys. A*. 1988. V. 45. N 1. P. 1—34.

Институт полупроводников АН УССР  
Киев

Получена 25.02.1991  
Принята к печати 17.05.1991