

05;06;07;12

# Анализ структурных нарушений имплантированных бором монокристаллов кремния по результатам двух- и трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии

© А.П. Петраков, Н.А. Тихонов, С.В. Шилов

Сыктывкарский государственный университет,  
167001 Сыктывкар, Россия

(Поступило в Редакцию 6 мая 1996 г. В окончательной редакции 19 декабря 1997 г.)

На основе кривых дифракционного отражения и трехкристалльных спектров проведен анализ структурных нарушений монокристаллов Si. Рассчитано относительное изменение периода решетки, распределение его по глубине, определен тип возникающих дефектов и поведение имплантированной примеси в результате термического отжига.

## Введение

Ионная имплантация является эффективным средством изменения электрических свойств полупроводниковых материалов. При этом в качестве имплантанта довольно часто используется бор. Следствием ионной имплантации являются нарушения приповерхностной структуры кристаллов, подверженных облучению. Исследования нарушений структуры проводятся разными методами. Из неразрушающих методов весьма информативными являются методы двух- и трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии. Этими методами проведено значительное число работ (см., например, [1–5]), в которых исследуется природа нарушений монокристаллов кремния, образующихся в результате имплантации. Вместе с тем развитие методики обработки экспериментальных спектров, в частности трехкристалльных, позволяет получать новые данные о нарушениях. В настоящей работе анализируются результаты систематических трехкристалльных рентгенодифрактометрических исследований монокристаллов кремния, имплантированных бором с разными дозами и подвергнутых изотермическому отжигу при разных температурах и времени отжига.

## Методика эксперимента

Исследовались почти совершенные монокристаллические пластины кремния КДБ-10 толщиной 500  $\mu\text{m}$ . Поверхность образцов почти совпадала с плоскостью (111). Угол между ними, измеренный рентгенодифрактометрическим методом, составлял около 10 angle s. Образцы имплантировались ионами  $\text{B}^+$  с энергией 25 keV и дозами от  $D = 6.2 \cdot 10^{14}$  до  $6.25 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Имплантация проводилась при комнатной температуре в условиях, исключающих каналирование. Применение достаточно слабого ионного тока с плотностью 0.2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  исключало также и явление самоотжига при имплантации. После имплантации часть образцов отжигалась в атмосфере азота. Температура отжига изменялась от 300 до 1000°C. Время отжига составляло 10, 60 и 120 min.

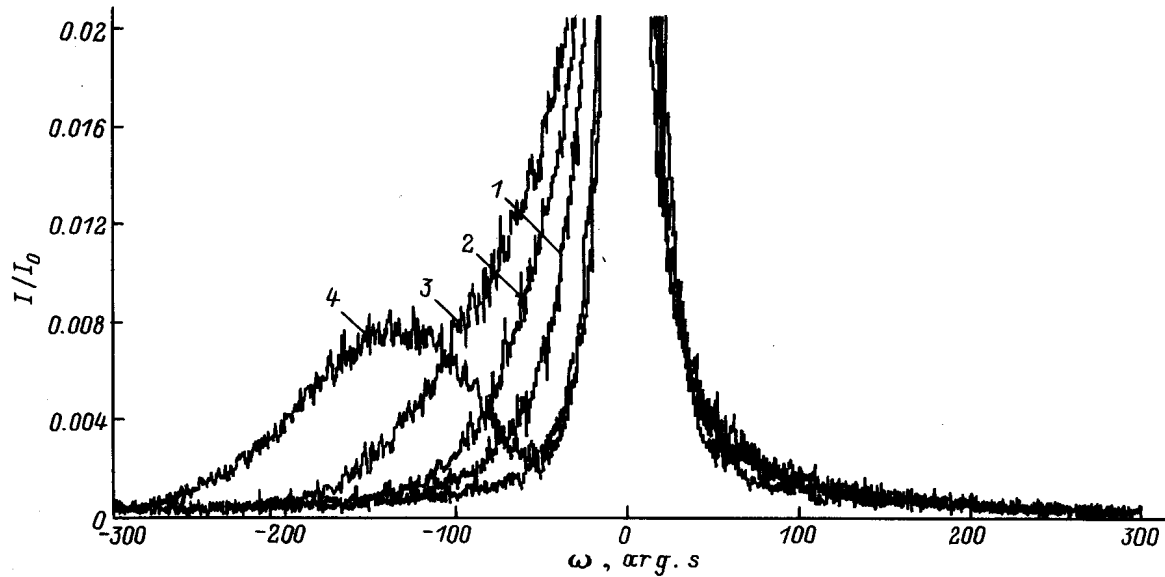
Диагностика структуры приповерхностных слоев монокристаллов кремния проводилась с помощью автоматизированного двух- и трехкристалльного рентгеновского дифрактометра, созданного на базе рентгеновского дифрактометра ДРОН-УМ1. Применялась бездисперсионная геометрия: двухкристалльная ( $n, -n$ ) и трехкристалльная ( $n, -n, n$ ) [6,7]. Излучение  $\text{CuK}\alpha_1$ . Измерялись двухкристалльные кривые дифракционного отражения (КДО) и спектры трехкристалльной рентгеновской дифракции (ТРД) в режиме  $\varepsilon$ -сканирования (вращение анализатора). Угол отворота образца ( $\omega$ ) изменялся от  $-500$  до  $+500$  angle s. Монохроматором и анализатором служили высокосовершенные монокристаллы кремния с симметричным отражением (111). Полуширины КДО монохроматора и анализатора составляли 10 angle s, что близко к теоретическому.

## Экспериментальные результаты

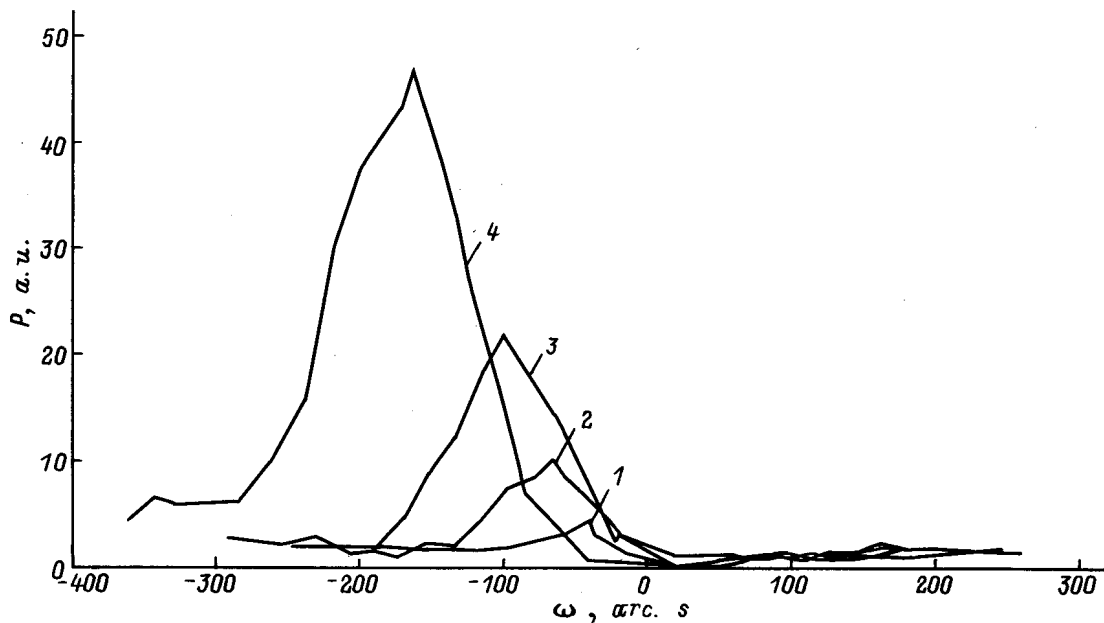
1. З а в и с и м о с т ь н а р у ш е н и й с т р у к т у р ы о т д о з ы. Для изучения зависимости нарушений имплантированного кремния от дозы были исследованы образцы с дозовой нагрузкой от  $6.25 \cdot 10^{14}$  до  $6.25 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . На рис. 1 приведены "хвосты" соответствующих КДО. Нуль соответствует точному брэгговскому положению отражения от плоскости (111) неискаженного кристалла. Заметно увеличение интенсивности КДО в области меньших углов. При этом интенсивность растет вместе с дозой и при наиболь-

**Таблица 1.** Значения деформации, толщины нарушенного слоя в зависимости от дозы имплантации

Доза ( $\text{cm}^{-2}$ )	$\frac{\Delta d}{d} \cdot 10^3$	$L_p$ (по $P(\omega)$ ), $\mu\text{m}$	$L_i(20)$ , $\mu\text{m}$	$L_i(30)$ , $\mu\text{m}$
$6.25 \cdot 10^{14}$	0.8	0.16	0.043	0.031
$1.875 \cdot 10^{15}$	1.2	0.14	0.067	0.054
$3.125 \cdot 10^{15}$	1.9	0.14	0.11	0.09
$6.25 \cdot 10^{15}$	2.9	0.13	0.12	0.11



**Рис. 1.** КДО кристаллов. Доза имплантации,  $\text{cm}^{-2}$ : 1 —  $6.25 \cdot 10^{14}$ , 2 —  $1.875 \cdot 10^{15}$ , 3 —  $3.125 \cdot 10^{15}$ , 4 —  $6.25 \cdot 10^{15}$ ;  $P$  — кривая совершенного кристалла,  $I/I_0$  — отношение отраженной и падающей интенсивности соответственно.

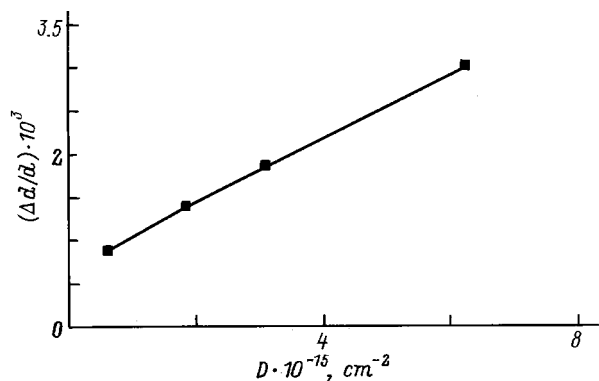


**Рис. 2.** Функции приведенной интенсивности  $P(\omega)$ . Обозначения соответствуют рис. 1.

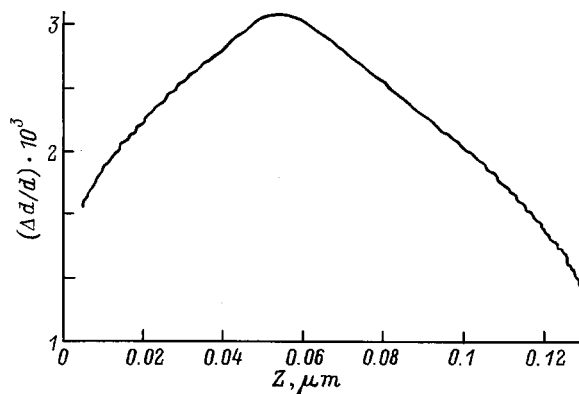
шей дозе наблюдается хорошо разрешимый дополнительный пик. Снятые на этих образцах спектры ТРД не показали наличия диффузных пиков. Построенные по спектрам ТРД функции приведенной интенсивности  $P(\omega) = I \cdot \omega^2 / P_{\text{id}}$  ( $I$  — интенсивность главного пика,  $\omega$  — угол отворота образца,  $P_{\text{id}} = I^{\text{id}} \cdot \omega^2$  — функция приведенной интенсивности для идеального кристалла и приблизительно постоянная для всех углов поворота образца) показаны на рис. 2. Для всех образцов наблюдается четкий максимум со стороны отрицательных углов, интенсивность которого растет вместе с дозой. Кроме

того, увеличивается смещение максимумов в область отрицательных углов. Положение пиков на графике совпадает с подъемом интенсивности на КДО в отрицательной области. Наличие максимума на графике  $P(\omega)$  свидетельствует о наличии когерентного рассеяния от слоя с измененным параметром решетки. По положению максимумов на рис. 2 были рассчитаны относительные средние деформации по формуле  $\Delta d/d = \text{ctg } \Theta_b \cdot \Delta \Theta$ , которые приведены в табл. 1.

График зависимости средней деформации от дозы приведен на рис. 3. На рис. 4 представлен рассчитанный по



**Рис. 3.** Зависимость относительной средней деформации  $\Delta d/d$  от дозы имплантации  $D$ .



**Рис. 4.** Рассчитанный по КДО профиль деформации от глубины  $Z$ .

программе, разработанной по методике, описанной в [8], профиль деформации для образца, облученного с дозой  $6.25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Программа рассчитывает изменение деформации по глубине от поверхности образца на основе анализа дополнительного пика на КДО, обусловленного когерентным рассеянием от слоя с увеличенным параметром решетки. Как видно из графика, максимальное значение  $\Delta d/d$ , приблизительно равное 0.003, соответствует глубине  $0.05 \text{ }\mu\text{m}$ .

Для облученных образцов были рассчитаны также эффективные толщины нарушенных слоев [9]  $L_i$  по полуширине максимумов на функции приведенной интенсивности и  $L_p$  методом интегральных характеристик без учета области в 20 и 30 angle s возле нуля. Эти данные приведены в табл. 1.

2. Влияние отжига на структуру имплантированного кремния. Для исследования влияния отжига на структуру имплантированного бором кремния измерялись КДО и спектры ТРД образцов, облученных с дозой  $1.875 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  и подвергнутых отжигу в атмосфере азота при температурах 300, 600, 800, 900 и  $1000^\circ\text{C}$  со временем отжига 10, 60 и 120 min. На рис. 5 приведены "хвосты" КДО для образцов, отожженных при 600 и  $800^\circ\text{C}$  в течение 10 min не привел к изменению формы КДО, показанной на рис. 1 для дозы  $1.875 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Повышение температуры

до  $600^\circ\text{C}$  привело к увеличению интенсивности как со стороны отрицательных, так и положительных углов. Отжиг при  $800^\circ\text{C}$  привел к заметному спаду со стороны отрицательных углов.

Построенные по спектрам ТРД функции приведенной интенсивности  $P(\omega)$  показывают наличие максимума со стороны отрицательных углов (рис. 6), совпадающего с областью подъема интенсивности на соответствующей КДО. В области положительных углов на графиках функции приведенной интенсивности (для температур отжига 300 и  $600^\circ\text{C}$ ) наблюдается тенденция к увеличению, что отражает возрастание интенсивности на КДО (рис. 5). Однако отжиг при  $800^\circ\text{C}$  приводит к появлению максимума и в этой области углов. Относительная средняя деформация  $\Delta d/d$ , рассчитанная по положению максимумов на графике  $P(\omega)$ , приведена в табл. 2.

Таким образом, отжиг при  $800^\circ\text{C}$  привел к деформированию в приповерхностном слое двух областей с разным знаком деформации. Следует также отметить, что для всех рассматриваемых образцов, подвергнутых термообработке от 300 до  $900^\circ\text{C}$ , на спектрах ТРД, полученных в режиме сканирования анализатором, отсутствовал диффузный пик.

Отжиг при более высоких температурах приводит к дальнейшим изменениям в структуре приповерхностного слоя. На спектрах ТРД наблюдается

**Таблица 2.** Изменение деформации и толщины нарушенного слоя в результате отжига

Температура, $^\circ\text{C}$	Время отжига, min	$\frac{\Delta d}{d} \cdot 10^3$		$L_p, \mu\text{m}$		$L_i(20), \mu\text{m}$	$L_i(30), \mu\text{m}$
		положительная деформация	отрицательная деформация	положительная деформация	отрицательная деформация		
300	10	1.2	—	0.13	—	0.079	0.059
600	10	1.4	—	0.14	—	0.070	0.050
800	10	1.4	-1.8	0.13	0.09	0.057	0.043
900	60	1.6	-0.97	0.12	0.14	0.045	0.009
1000	60	—	-0.38	—	0.18	—	—
1000	120	—	-0.29	—	0.26	—	—

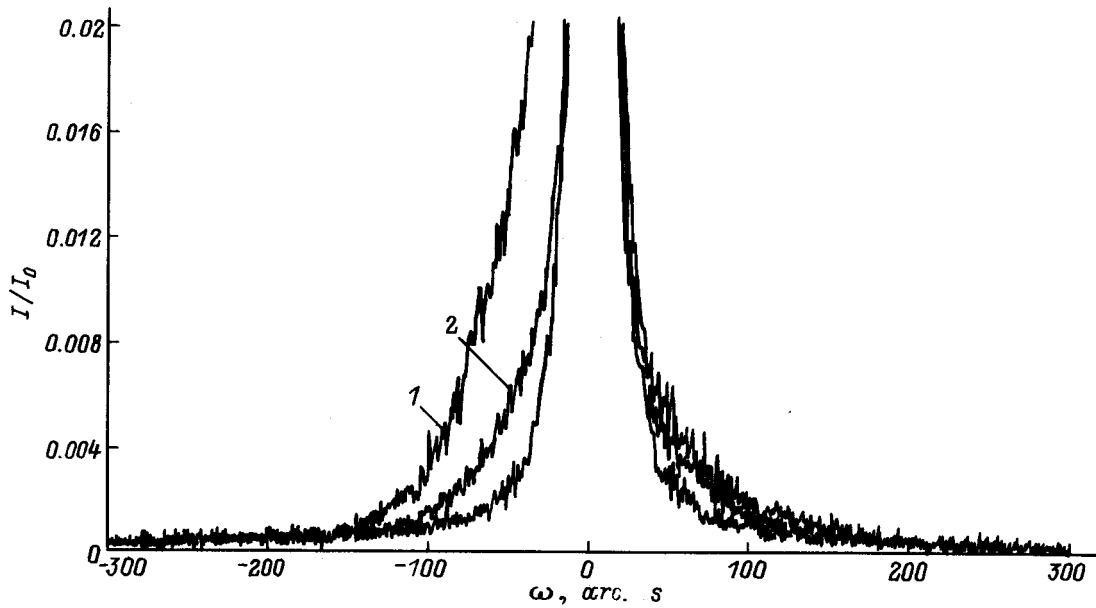


Рис. 5. КДО кристаллов, имплантированных с дозой  $1.875 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Температура отжига, °C: 1 — 600, 2 — 800; время отжига 10 min,  $P$  — кривая совершенного кристалла.

при  $1000^\circ\text{C}$  диффузный пик, увеличивающийся с возрастанием времени отжига. На графике  $P(\omega)$  при  $1000^\circ\text{C}$  наблюдается только один максимум, свидетельствующий о наличии слоя с отрицательной средней деформацией (табл. 2), величина которой уменьшается.

В табл. 2 приведены рассчитанные для всех температур значения  $L_i$  и  $L_p$ . Для сильно отожженных образцов ( $1000^\circ\text{C}$ , 60 и 120 min) величины  $L_i$  не приведены, так как применение интегрального способа для оценки толщины нарушенных слоев некорректно ввиду наличия диффузного рассеяния, дающего вклад в КДО.

Для образцов, отожженных при  $1000^\circ\text{C}$  и 120 min, по диффузному пику на спектрах ТРД были построены в двойном логарифмическом масштабе графики зависимости интенсивности диффузного пика от угла отворота

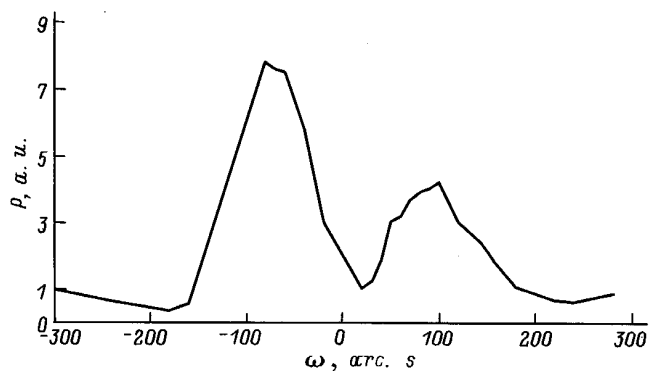


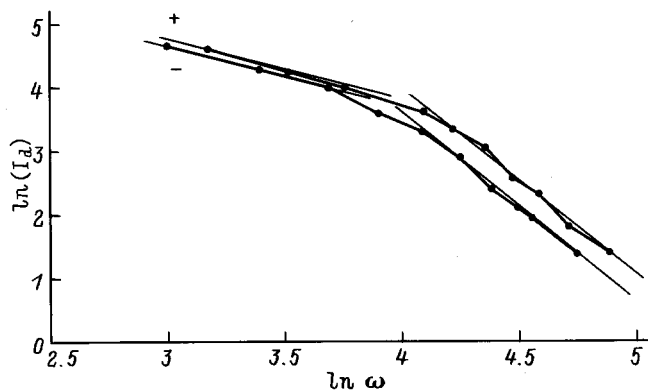
Рис. 6. Функция приведенной интенсивности  $P(\omega)$ . Доза имплантации  $1.875 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , температура отжига  $800^\circ\text{C}$ , время отжига 10 min.

образца (рис. 7). На графике присутствуют два участка прямых с тангенсами угла наклона, близкими к 1 и 3.

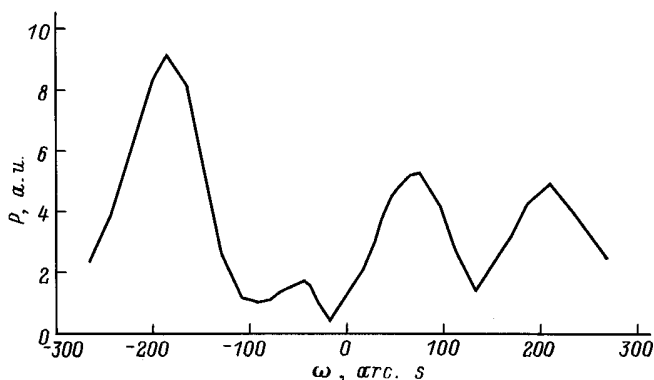
Наиболее значительные изменения структуры наблюдаются при дозах, близких к дозам, вызывающим аморфизацию приповерхностного слоя при используемых условиях имплантации, которая составляет  $\approx 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Это можно наблюдать на образцах, имплантированных бором с дозой  $6.25 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . На рис. 1 и 2 показаны КДО и графики  $P(\omega)$  для данной дозы имплантации. Отжиг при температурах  $400\text{--}700^\circ\text{C}$  в течение 10 min приводил к появлению на КДО в области углов, меньших брэгговских, к 1–2 дополнительным пикам. В области отрицательных углов отворота образца на графике  $P(\omega)$  наблюдаются два максимума, связанных с когерентным рассеянием. После отжига при  $800^\circ\text{C}$  в течение 10 min КДО образца практически совпадала с аналогичной для неимплантированного образца. При этом на графике  $P(\omega)$  никаких пиков не наблюдалось. Дальнейшее увеличение температуры до  $900^\circ\text{C}$  вновь приводило к увеличению интенсивности на КДО в области больших и меньших углов, а на графике  $P(\omega)$  видны четыре максимума (рис. 8). Диффузные пики отсутствовали на спектрах ТРД в интервале температур отжига  $400\text{--}900^\circ\text{C}$ . Отжиг при  $1000^\circ\text{C}$ , 60 min привел к появлению интенсивного диффузного пика.

## Обсуждение результатов

Наличие максимумов на графиках функции приведенной интенсивности (рис. 2) и отсутствие диффузного пика на спектрах ТРД обусловлены когерентным рассеянием на приповерхностном слое с увеличенным



**Рис. 7.** Зависимость логарифма интенсивности диффузного пика  $LN(I_d)$  от логарифма угла поворота образца  $LN(\omega)$ . Температура отжига  $1000^\circ\text{C}$ , время отжига 120 min; 1 — положительные углы поворота образца, 2 — отрицательные.



**Рис. 8.** Функция приведенной интенсивности  $P(\omega)$ . Доза имплантации  $6.25 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , температура отжига  $900^\circ\text{C}$ .

параметром решетки. Этот достаточно тривиальный результат связан с генерацией большого количества точечных дефектов при имплантации бора. Ионы кремния, смещаясь из регулярных положений в междоузлия, вызывают расширение решетки. Как и следует ожидать, с увеличением дозы деформация решетки возрастает (рис. 3). Отсутствие диффузного пика на спектрах ТРД указывает на то, что после имплантации ионами бора с дозами до  $6.25 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  в кремнии не образуются протяженные дефекты.

Толщина нарушенного имплантацией приповерхностного слоя, оцененная по полуширине функции приведенной интенсивности, изменяется незначительно.

Увеличение толщины  $L_i$ , рассчитанной интегральным способом, можно объяснить тем, что чувствительность данного метода к сильно деформированным слоям выше. Величина  $L_i$  вычисляется через разность площадей КДО нарушенного и совершенного кристаллов. В связи с тем что коэффициент отражения последнего выше, чем у имплантированного, возникает необходимость исключить часть КДО в области брэгговского угла. Данные

табл. 1 показывают критичность этого исключения. Следует также заметить по данным табл. 1, что суммарная толщина нарушенного слоя с "большой" и "меньшей" величиной деформации изменяется незначительно ( $0.20\text{--}0.25 \mu\text{m}$ ) для всех образцов, кроме облученного с дозой  $6.25 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Это можно объяснить аморфизацией некоторой части слоя, имеющей место в области максимума профиля распределения дефектов.

При отжиге образцов следует ожидать перестройки дефектов в приповерхностной структуре. Отжиг при  $300$  и  $600^\circ\text{C}$  не приводит к существенным изменениям в картине рентгеновской дифракции. Однако отжиг при  $800^\circ\text{C}$  приводит к появлению в приповерхностной области слоя с отрицательной деформацией (рис. 6) наряду со слоем с положительной деформацией, образовавшимся в результате имплантации ионов. Образование его можно объяснить существенным ростом концентрации замещающих ионов бора в узлах решетки. Слой с увеличенным параметром решетки, по-видимому, находится несколько ближе к поверхности в силу смещенности к ней распределения дефектов по сравнению с распределением имплантированной примеси.

Постепенное уменьшение толщины слоя с положительной деформацией при увеличении температуры отжига от  $300$  до  $900^\circ\text{C}$ , выявляемое методом интегральных характеристик, по всей видимости, объясняется как диффузией межузельных ионов кремния, что приводит к расплыванию распределения межузельного кремния, переходом кремния в регулярные положения, а также занятием узловых положений в решетке ионами бора, который при высоких температурах отжига активно вытесняет кремний [10,11].

Термообработка при  $1000^\circ\text{C}$  приводит к исчезновению слоя с положительной деформацией за счет внедрения еще большего количества бора в узлы решетки. Наряду с этим диффузия в глубь ионов бора приводит к уменьшению отрицательной деформации в приповерхностном слое (табл. 2).

Наличие на спектрах ТРД диффузного пика при высокотемпературном отжиге свидетельствует об ассоциации точечных дефектов в протяженные. Данные, приведенные на рис. 7, показывают, что в кристалле, отожженном при  $1000^\circ\text{C}$  и 120 min, в диффузный пик дают вклад преимущественно дефекты типа дислокационных петель. Дислокационные петли связаны с дефектами упаковки, образованными межузельными атомами кремния [12].

Следует подчеркнуть, что данные виды дефектов не являются единственными, дающими вклад в рентгеновскую дифракцию. Известны [11] другие нарушения кристаллической решетки кремния в виде стержнеобразных дефектов, скоплений вакансий и межузельных атомов, пор, трещин, тетраэдров дефектов упаковки и т. д.

Авторы выражают благодарность В.А. Бушуеву за всемерную поддержку и консультации.

## Список литературы

- [1] *Казимиров А.Ю., Ковальчук М.В., Конн В.Г.* // *Металлофизика*, Т. 9. № 4. 1987. С. 54–58.
- [2] *Holy V., Kubena J.* // *Czech. J. Phys.* 1982. Vol. 32. N 7. P. 750–766.
- [3] *Servidori M., Cembaly F.* // *J. Appl. Cryst.* 1988. Vol. 21. N 5. P. 176–181.
- [4] *Zaumseil P., Winter U.* // *Phys. Stat. Sol.* 1990. Vol. 120. N 1. P. 67–75.
- [5] *Бушуев В.А., Петряков А.П.* // *Кристаллография*. 1995. Т. 40. N 6. С. 1043–1049.
- [6] *Iida A., Kohra K.* // *Phys. Status Solidi A.* 1979. Т. 51. P. 533–541.
- [7] *Афанасьев А.М., Александров П.А., Имамов Р.М.* Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев. М.: Наука, 1989. 152 с.
- [8] *Kohn V.G., Kovalchuk M.V., Imatov R.M., Labonovich E.F.* // *Phys. Stat. Sol.* (a). 1981. Vol. 64. N 2. P. 435–442.
- [9] *Бушуев В.А., Петраков А.П.* // *ФТТ*. 1993. Т. 35. Вып. 2. С. 355–364.
- [10] *Кацурин Г.А., Тыщенко И.Е., Фельсков М.* // *ФТТ*. 1987. Т. 21. Вып. 7. С. 1193–1197.
- [11] *Мейер Дж., Эрикссон Л., Дэвис Дж.* Ионное легирование полупроводников. М.: Наука, 1973. 296 с.
- [12] *Комаров Ф.Ф., Новиков А.П., Соловьев В.С., Ширяев С.Ю.* Дефекты структуры в ионноимплантированном кремнии. Минск: Университетское изд-во, 1990. 319 с.