

05;06;07;12

## Рентгенодифрактометрическая диагностика лазерной диффузии алюминия в кремний

© В.А. Бушуев, А.П. Петраков

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 14 января 1999 г.)

Методами рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения исследованы изменения структуры монокристаллов кремния, которые возникают в процессе неравновесной твердофазной диффузии атомов алюминия при нагреве приповерхностного слоя излучением  $\text{CO}_2$  лазера с длительностями импульсов 1, 2 и 3 с. Определены профили деформации кристаллической решетки, диффузионные длины, концентрации примеси алюминия, средние размеры и концентрации дислокационных петель.

### Введение

Исследование диффузии примесных атомов в полупроводниковых кристаллах включает в себя целый комплекс проблем физики твердого тела. Диффузионные процессы имеют место почти на всех стадиях технологии производства полупроводниковых материалов, начиная от очистки исходного сырья и заканчивая созданием  $p-n$ -переходов. В настоящее время наряду с широко используемой изотермической диффузией [1] большое внимание уделяется неравновесной твердофазной диффузии, происходящей при импульсном лазерном разогреве поверхности монокристаллов с нанесенной на ней примесью [2–5].

Лазерная диффузия алюминия в кремний позволяет формировать  $p-n$ -переходы [3]. В [4] определен ряд электрических характеристик приповерхностных слоев кремния дырочного типа проводимости, легированных алюминием. Методом масс-спектропии вторичных ионов построены также и концентрированные профили распределения примеси [5]. Однако кристаллической структуре этих слоев уделялось значительно меньшее внимание, хотя именно она определяет большинство электрофизических свойств полупроводниковых материалов вблизи поверхности.

Анализ дифракционного отражения рентгеновских лучей является эффективным методом исследования изменений кристаллической структуры приповерхностных слоев, происходящих в результате введения примеси как в процессе изотермической диффузии [6–8], так и методом ионной имплантации [9–12]. В [13] по рентгенодифракционным данным определены профили деформации и аморфизации тонких слоев кремния в процессе лазерной диффузии бора.

В настоящей работе проведены двух- и трехкристалльные рентгенодифрактометрические исследования изменений кристаллической структуры тонких приповерхностных слоев монокристаллов кремния, которые образуются в результате неравновесной твердофазной лазерной диффузии алюминия при различных длительностях импульсов излучения  $\text{CO}_2$  лазера.

### Методика эксперимента

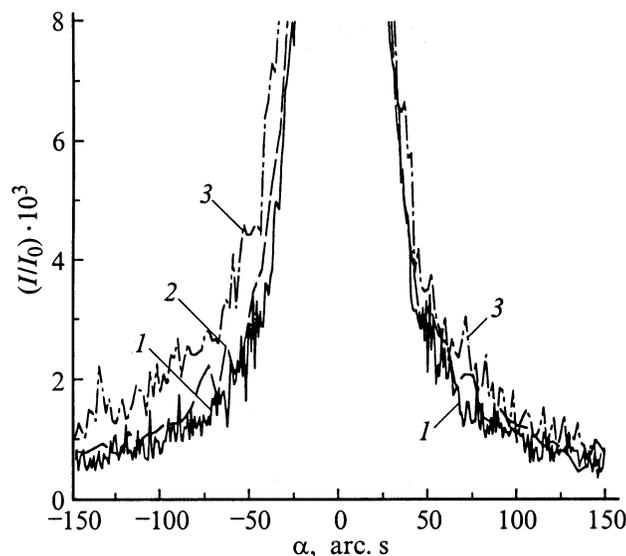
На поверхность пластин монокристаллического кремния, совпадающую с плоскостью (111), термическим способом напылялся аморфный слой алюминия толщиной  $0.1 \mu\text{m}$ . Напыление производилось в вакууме на установке ВУП-4. Толщина пластин составляла  $500 \mu\text{m}$ .

Приготовленные таким образом образцы облучались  $\text{CO}_2$  лазером ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ). Лазерное излучение падало на образцы перпендикулярно со стороны поверхности, противоположной той, на которой напылен алюминий. Плотность мощности излучения составляла  $350 \text{ W/cm}^2$ . Одна часть кристаллов облучалась с длительностью  $\tau = 1 \text{ s}$ , другая —  $2 \text{ s}$  и третья —  $3 \text{ s}$ . После облучения оставшаяся часть алюминия удалялась раствором щелочи КОН.

Приповерхностные слои исходных кристаллов и кристаллов с пленкой алюминия, подвергнутых лазерной диффузии, исследовались с помощью автоматизированного рентгеновского дифрактометра на базе ДРОН-УМ1 в двух- и трехкристалльной схеме дифракции в бездисперсионных геометриях  $(n, -n)$  и  $(n, -n, n)$  соответственно. Использовалось излучение  $\text{CuK}\alpha_1$ . Монохроматором и анализатором служили высокосовершенные монокристаллы кремния с однократным симметричным отражением (111). Измерялись двухкристалльные кривые дифракционного отражения (КДО) и кривые трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии (ТРД).

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Кремний практически прозрачен для излучения  $\text{CO}_2$  лазера, что позволяет производить диффузию примеси в приповерхностную область кремниевых пластин, облучая их со стороны подложки. Лазерное излучение поглощается в скин-слое алюминиевой пленки, толщина которого не превышает  $10 \text{ nm}$ . Поглощение лазерного излучения приводит к увеличению температуры вблизи границы раздела пленка–подложка, а это в свою очередь



**Рис. 1.** Зависимость кривых дифракционного отражения Si (111)  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения от времени лазерной диффузии алюминия  $\tau$ , s: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 3.

ускоряет диффузию алюминия в кремниевую подложку. Важно отметить, что пленка алюминия, служащая источником диффундирующей примеси, одновременно препятствует ее испарению.

Известно, что в процессе неравновесной твердофазной диффузии в кристаллах возникают механические напряжения, однако при секундной длительности лазерного облучения величина этих напряжений минимальна [2].

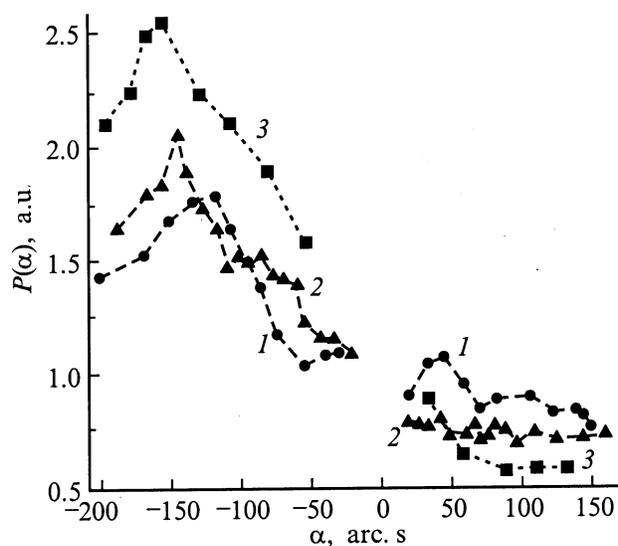
На рис. 1 приведены нормированные на интенсивность падающего рентгеновского пучка  $I_0$  кривые дифракционного отражения (111), измеренные на двухкристальном дифрактометре в зависимости от угла поворота образцов  $\alpha = \Theta - \Theta_B$ , где  $\Theta_B$  — угол Брэгга. Кристаллы, облученные с длительностью импульса  $\tau = 1$  s, имеют КДО, почти совпадающие с аналогичными кривыми для исходных подложек. Увеличение продолжительности лазерного облучения до 2 s приводит к слабому асимметричному увеличению интенсивности КДО со стороны отрицательных углов  $\alpha$ . Дальнейшее увеличение времени облучения до 3 s сопровождается более значительным увеличением интенсивности кривых в области отрицательных углов  $\alpha$ . Одновременно с этим наблюдается также небольшое увеличение КДО в области  $\alpha > 0$  (рис. 1, кривая 3). Отметим, что полные ширины КДО  $\Delta\alpha_B$ , измеренные на половине высоты, составляют 9.6, 9.95 и 11.1 arc. s при  $\tau = 1, 2$  и 3 s соответственно, что лишь незначительно превышает значение  $\Delta\alpha_B = 9.4$  arc. s для идеального кристалла, рассчитанное с учетом свертки с монохроматором и обеих состояний поляризации.

На рис. 2 представлены функции приведенной интенсивности  $P(\alpha) = AI_{MP}\alpha^2$  [14], где  $I_{MP}$  — интенсивность главного пика на кривых ТРД, измеренных при различных фиксированных углах поворота образца  $\alpha$  в режиме сканирования анализатором. Главный пик имеет

максимум при угле поворота анализатора  $\Delta\Theta = 2\alpha$ . Коэффициент нормировки  $A$  определяется из условия выполнения равенства  $P(\alpha) = 1$  для исходных подложек в исследуемом интервале углов  $\alpha$ . В отличие от двухкристальной КДО интенсивность главного пика  $I_{MP}(2\alpha)$  определяется исключительно когерентным дифракционным отражением от "средней" решетки кристалла. Вклад в интенсивность отражения за счет диффузного рассеяния на дефектах структуры отсутствует.

Все функции  $P(\alpha)$  имеют максимумы в области отрицательных углов, которые с увеличением времени лазерного облучения смещаются в сторону больших (по абсолютной величине) углов  $\alpha$ . Увеличение длительности облучения приводит также к заметному увеличению величины этих максимумов. В области углов  $\alpha > 0$  имеется слабый максимум лишь при  $\tau = 1$  s. В дальнейшем с увеличением времени облучения этот пик исчезает.

Изменение формы КДО в процессе лазерной диффузии может быть вызвано как деформацией решетки, так и диффузным рассеянием на генерируемых дефектах. Появление максимумов на функциях приведенной интенсивности при отрицательных углах свидетельствует о наличии приповерхностного слоя кристалла с положительной деформацией решетки. Объясняется это тем, что в процессе диффузии атомы алюминия занимают положения в узлах кристаллической решетки, а поскольку их ковалентный радиус  $r_{\text{Al}} = 0.126$  nm больше, чем радиус атомов кремния  $r_{\text{Si}} = 0.117$  nm, то происходит расширение кристаллической решетки. Средняя величина деформации, оцененная из соотношения  $\Delta d/d = -\alpha_0 \text{ctg } \Theta_B$ , где  $\alpha_0$  — угловое положение максимума на функции  $P(\alpha)$ , составляет  $2.3 \cdot 10^{-3}$ ,  $2.8 \cdot 10^{-3}$  и  $3.0 \cdot 10^{-3}$  для времен облучения  $\tau = 1, 2$  и 3 s соответственно.



**Рис. 2.** Функции приведенной интенсивности главных пиков на кривых трехкристальной рентгеновской дифрактометрии исследуемых кристаллов (1–3 — то же, что и на рис. 1).

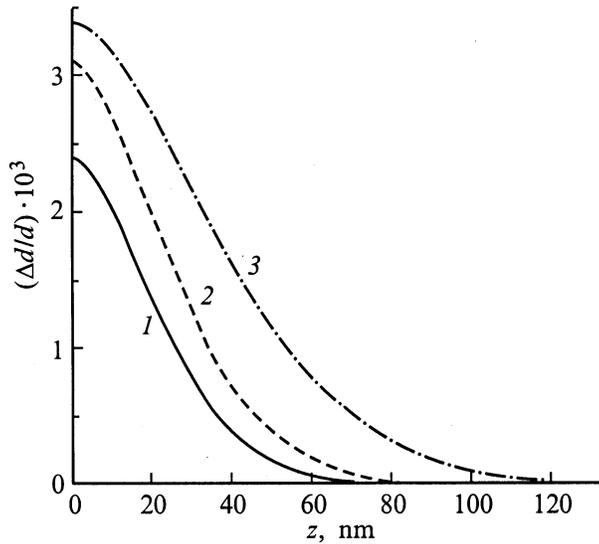


Рис. 3. Профили деформации в кристаллах кремния после лазерной диффузии алюминия (1–3 — то же, что и на рис. 1).

Появление слабого максимума на функции  $P(\alpha)$  при  $\tau = 1$  s в области углов  $\alpha > 0$  свидетельствует о наличии тонкого кристаллического слоя с отрицательной деформацией  $\Delta d/d \approx -0.8 \cdot 10^{-3}$ . Слабая деформация сжатия вызвана, по-видимому, замещением атомов кремния атомами кислорода с  $r_O = 0.066$  nm  $< r_{Si}$ , содержащегося с малой концентрацией в исходных кристаллах. В дальнейшем при увеличении времени облучения  $\tau$  определяющую роль в деформации решетки играет алюминий из-за его большей концентрации.

Вполне разумно предположить, что профиль деформации  $\Delta d(z)/d$  имеет форму, аналогичную распределению концентрации примеси, которая наблюдается также и при термической диффузии [7]

$$\Delta d(z)/d = \varepsilon_0 \exp[-(z/L)^m], \quad (1)$$

где  $\varepsilon_0 = \Delta d(0)/d$  — деформация на поверхности;  $L$  — диффузионная длина;  $m$  — коэффициент, лежащий в интервале между  $m = 1$  и  $m = 2$ .

В случае изотермической диффузии атомов из тонкого приповерхностного слоя  $m = 2$  [7].

На рис. 3 представлены профили распределения положительной деформации  $\Delta d(z)/d$ , построенные вначале приближенно по форме и величине измеренных КДО, а затем уточненные с учетом угловой зависимости интенсивности главных пиков. Расчеты когерентной составляющей КДО проводились на основе уравнения Такаги–Топена [15] с профилем деформации в виде (1). Наилучшее совпадение теоретических и экспериментальных кривых достигается при  $m = 1.7 \pm 0.1$ . Диффузионная длина  $L$  составляет 28, 32 и 48 nm при  $\tau = 1, 2$  и 3 s соответственно. Из рис. 3 видно, что величина деформации и толщина деформированного слоя растут с увеличением времени облучения.

Для отражения (111) деформация связана с концентрацией примесных атомов  $C$  соотношением  $\Delta d(z)/d = 1.44\beta C$  [6], где  $\beta = (r_{Al} - r_{Si})/Nr_{Si} = 1.54 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>3</sup> — коэффициент деформации,  $N = 5.0 \cdot 10^{22}$  cm<sup>-3</sup> — плотность атомов кремния. Отсюда легко получить, что концентрация атомов алюминия вблизи поверхности составляет  $C = 1.1 \cdot 10^{21}$ ,  $1.4 \cdot 10^{21}$  и  $1.5 \cdot 10^{21}$  cm<sup>-3</sup> для облучения с  $\tau = 1, 2$  и 3 s соответственно. Эта концентрация почти на 2 порядка превышает равновесный предел растворимости алюминия при температуре кремниевой пластины, нагреваемой лазерным излучением [1]. Такие большие значения концентрации алюминия связаны с неравновесным характером диффузии при импульсном лазерном облучении, что наблюдалось также при лазерной диффузии других примесей [3,13].

В рассматриваемом случае увеличение температуры можно оценить из соотношения

$$\Delta T \approx 2(W/\chi)(\alpha\tau)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $W$  — плотность мощности излучения,  $a \approx 0.5$  cm<sup>2</sup>/s — коэффициент температуропроводности,  $\chi \approx 0.8$  W/cm · K — коэффициент теплопроводности,  $\tau$  — длительность облучения [3].

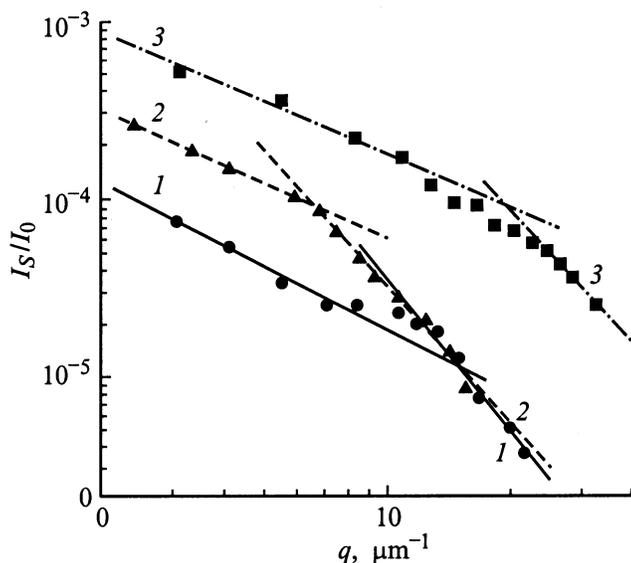
Учитывая, что облучение производилось при комнатной температуре, приповерхностный слой нагревался до температуры 640, 900 и 1100°C в случаях с  $\tau = 1, 2$  и 3 s соответственно. Увеличение деформации на рис. 3 с ростом длительности лазерного импульса связано с увеличением растворимости алюминия в кремнии в результате повышения температуры.

Разница в концентрации примеси является не единственной отличительной особенностью неравновесной лазерной диффузии от изотермической. Другим примером может служить чрезвычайно высокий коэффициент твердофазной лазерной диффузии  $D$ . Его величину можно оценить из соотношения  $L \approx (D\tau)^{1/2}$ . Исходя из определенных выше значений диффузионной длины  $L$ , получим, что  $D \approx (7 \pm 1) \cdot 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s. Сравним это со значениями коэффициентов диффузии, которые следуют из уравнения Аррениуса, справедливого для изотермической диффузии [16],

$$D_T = D_0 \exp(-Q/kT), \quad (3)$$

где  $D_0 \approx 8$  cm<sup>2</sup>/s — коэффициент, почти не зависящий от температуры;  $Q = 3.47$  eV — энергия активации для диффузионного перескока атома [1].

В итоге из (3) получим, что при  $\tau = 1$  s коэффициент лазерной диффузии на 7 порядков выше коэффициента изотермической диффузии ( $D_T \approx 6 \cdot 10^{-19}$  cm<sup>2</sup>/s), а при  $\tau = 3$  s величина  $D$  выше изотермического значения почти в 6 раз ( $D_T \approx 1.2 \cdot 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s). Столь значительное отличие параметров лазерной диффузии от изотермической диффузии подтверждается и другими исследованиями [3].



**Рис. 4.** Зависимость интенсивности симметричной части диффузного рассеяния рентгеновских лучей от расстояния  $q$  между узлом обратной решетки (111) и сферой Эвальда (1–3 — то же, что и на рис. 1).

Кривые трехкристалльной дифрактометрии облученных кристаллов отличаются от исходных не только изменением интенсивности главных пиков, но и появлением широких диффузных максимумов в области углов поворота кристалла-анализатора  $\Delta\Theta \approx 2\alpha \sin^2 \Theta_B$ . Наличие этих максимумов на кривых ТРД обусловлено диффузным рассеянием рентгеновских лучей на дефектах структуры, которые образуются в процессе лазерной диффузии. Интенсивность диффузного рассеяния  $I_D$  при отрицательных углах поворота образца  $\alpha$  выше, чем при положительных, что свидетельствует о наличии дефектов вакансионного типа [17], которые, возможно, являются следствием конденсации избыточных вакансий на гетерогенных центрах зарождения.

На рис. 4 приведена в двойном логарифмическом масштабе зависимость симметричной части интегральной по углу выхода  $\Delta\Theta$  интенсивности диффузных пиков от минимального расстояния  $q$  между узлом обратной решетки (111) и сферой Эвальда  $I_s(q) = [I_D(q) + I_D(-q)]/2$ , где  $q = \alpha h \cos \Theta_B$ ,  $h = (4\pi/\lambda) \sin \Theta_B$  — величина вектора обратной решетки,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения.

Из рис. 4 видно, что интенсивность диффузного рассеяния растет со временем облучения. Кроме того, экспериментальные точки достаточно хорошо аппроксимируются отрезками прямых линий с разными углами наклона по отношению к оси  $q$  в области малых и больших значений  $q$ . Отсюда следует, что интенсивность диффузного рассеяния спадает по степенному закону  $I_D \sim 1/q^n$ . Измеренные показатели степени  $n$  равны 1.2, 1.04 и 1.01 в области малых  $q$  и  $n \approx 2.9, 2.6$  и  $2.5$  в области больших  $q$  для кривых 1–3 соответственно.

Углы наклона прямых линий на рис. 4 указывают на дефекты типа дислокационных петель, поскольку для них модуль тангенса угла наклона равен  $n = 1$  в хуанговской области ( $q < 1/R$ ) и  $n = 3$  в области Стокса–Вильсона ( $q > 1/R$ ), где  $R$  — средний радиус дефектов [17].

Радиусы дислокационных петель можно оценить из соотношения  $R \approx [q_0(\pi hb)^{1/2}]^{-1}$  [17], где  $q_0$  — координаты точек пересечения отрезков прямых линий с разными наклонами,  $b$  — модуль вектора Бюргера (в нашем случае  $b = (1/2)\langle 110 \rangle = 0.384$  nm). В итоге получим, что  $R \approx 14$  nm, 30 nm и 11 nm для образцов с временами облучения 1–3 s соответственно.

Интенсивность диффузного рассеяния растет с течением времени лазерного облучения, что указывает на увеличение количества дефектов в приповерхностном слое. Для учета влияния диффузного рассеяния, которое приводит к уменьшению интенсивности главных пиков на кривых ТРД, при расчетах КДО вводился статический фактор Дебая–Валлера  $f = \exp(-w)$ . Считается, что профиль аморфизации  $w(z)$  совпадает по форме с (1). При этом учитывалось также, что интенсивности диффузного рассеяния на рис. 4 пропорциональны произведению  $wL$ . На основе анализа этих расчетов получено, что средние значения  $w \approx 0.07 \pm 0.02, 0.16 \pm 0.03$  и  $0.29 \pm 0.05$  для времен облучения  $\tau = 1, 2$  и 3 s соответственно. Так как для дислокационных петель  $w \approx (1/2)c_l R^3 (hb)^{3/2}$  [18], то концентрации петель  $q_l$  составляют примерно  $2.5 \cdot 10^{15}, 5 \cdot 10^{14}$  и  $2 \cdot 10^{16}$  cm $^{-3}$  при  $\tau = 1$ –3 s соответственно.

Образование дефектов может быть связано как с градиентом температуры, так и с введением примеси. В работах [11,13,19] показано, что температурный градиент, вызываемый миллисекундным лазерным воздействием, является причиной образования дислокаций в кремнии. Следовательно, в появлении дислокационных петель в нашем случае существенную роль играет неравновесная диффузия примеси. Это подтверждается также и генерацией дислокационных петель в процессе термической обработки кристаллов кремния, легированных ионной имплантацией [20].

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Облучение CO $_2$  лазером длительностью 1–3 s монокристаллов кремния со стороны подложки позволяет производить неравновесную твердофазную диффузию алюминия из приповерхностной пленки на глубину 50–100 nm. При этом достигается концентрация примеси алюминия значительно большая, чем при изотермической диффузии. В процессе лазерной диффузии в приповерхностном слое кремния возникает положительная деформация кристаллической решетки  $\varepsilon_0 \sim 2.4$ – $3.4 \cdot 10^{-3}$  и происходит генерация дислокационных петель с радиусами  $R \sim 10$ –30 nm и концентрациями в диапазоне от  $5 \cdot 10^{14}$  cm $^{-3}$  при облучении с  $\tau = 2$  s до  $2 \cdot 10^{16}$  cm $^{-3}$  при  $\tau = 3$  s.

## Список литературы

- [1] Атомная диффузия в полупроводниках / Под ред. Д. Шоу. М.: Мир, 1975. 462 с.
- [2] Кияк С.Г. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1989. Т. 53. № 3. С. 417–423.
- [3] Фистуль В.И., Павлов А.М. // ФТП. 1983. Т. 17. Вып. 5. С. 854–858.
- [4] Фистуль В.И., Павлов А.М., Агеев А.П., Аронов А.Ш. // ФТП. 1986. Т. 20. Вып. 12. С. 2140–2144.
- [5] Антонов С.Л., Маненков А.А., Михайлов Г.Н. и др. // Поверхность. 1991. № 5. С. 151–153.
- [6] Fukuhara A., Takano Y. // Acta Cryst. A. 1977. Vol. 33. N 1. P. 137–142.
- [7] Holy V., Kubena J. // Czech. J. Phys. B. 1979. Vol. 29. N 10. P. 1161–1172.
- [8] Iida A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1979. Vol. 54. N 2. P. 701–706.
- [9] Kyutt R.N., Petrashen P.V., Sorokin L.M. // Phys. St. Sol. (a). 1980. Vol. 60. N 2. P. 381–389.
- [10] Speriou V.S. // J. Appl. Phys. 1981. Vol. 52. N 10. P. 6094–6103.
- [11] Бушуев В.А., Петраков А.П. // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 2. С. 355–364.
- [12] Бушуев В.А., Петраков А.П. // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 6. С. 1043–1049.
- [13] Петраков А.П., Голубев Е.А. // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 1. С. 156–160.
- [14] Афанасьев А.М., Александров П.А., Имамов Р.М. Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев. М.: Наука, 1982. 152 с.
- [15] Пинскер З.Г. Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982. 368 с.
- [16] Еремеев В.С. Диффузия и напряжения. М.: Энергоатомиздат, 1984. 184 с.
- [17] Dederichs P.H. // Phys. Rev. B. 1971. Vol. 4. N 4. P. 1041–1050.
- [18] Dederichs P.H. // Phys. Rev. B. 1970. Vol. 1. N 4. P. 1306–1317.
- [19] Бушуев В.А., Петраков А.П. // Поверхность. 1992. № 9. С. 64–70.
- [20] Мейер Дж., Эрикссон Л., Дэвис Дж. Ионное легирование полупроводников. М.: Мир, 1973. 296 с.