

03,10

Об изменении реальной структуры кристаллов кремния, имплантированных ионами водорода, при их отжиге по данным трехкристальной рентгеновской дифрактометрии

© В.Е. Асадчиков¹, И.Г. Дьячкова^{1,¶}, Д.А. Золотов¹, Ф.Н. Чуховский¹, Л.М. Сорокин²

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Федеральный научно-исследовательский центр „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: sig74@mail.ru

Поступила в Редакцию 22 марта 2019 г.

В окончательной редакции 22 марта 2019 г.

Принята к публикации 25 марта 2019 г.

Представлены результаты исследования методом трехкристальной рентгеновской дифрактометрии (ТРД) состояния нарушенного слоя в кристаллах кремния, сформированного путем имплантации ионов водорода с энергиями 100 + 200 + 300 keV, с общей дозой $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ при последующей термической обработке в интервале температур от 200 до 1100°C. Рентгеновские исследования в данной работе проводились методом ТРД в схеме, когда исследуемый образец выступает в качестве второго неподвижного кристалла с различными фиксированными угловыми отстройками α от положения Брэгга, а третий (совершенный) кристалл-анализатор осуществляет развертку углового распределения излучения, дифрагированного вторым кристаллом. Из сравнения формы дифракционных и диффузных максимумов для исследуемых образцов был сделан качественный вывод о значительной трансформации радиационных дефектов в процессе постимплантационного отжига.

Ключевые слова: кремний, ионы водорода, трехкристальная рентгеновская дифрактометрия, радиационные дефекты, постимплантационный отжиг.

DOI: 10.21883/FTT.2019.08.47966.430

1. Введение

В современной микроэлектронике для создания слоев с заданными электрофизическими свойствами широко применяются различные методы легирования специальными примесями, в частности ионная имплантация. В последние годы ионная имплантация используется для создания в кристаллах, так называемых нарушенных слоев, свойства которых отличаются от свойств основного материала, вследствие присутствия в них повышенной концентрации дефектов различной природы. Микродефекты, образовавшиеся в результате коагуляции точечных дефектов и создающие вокруг себя сильные поля упругих искажений, приводят к возникновению дополнительного изменения свойств кристалла и их существенной локальной неоднородности. В связи с развитием технологии структур кремний на изоляторе, особую актуальность приобрели вопросы, связанные с имплантацией ионов водорода в кристаллы кремния [1,2].

Данная работа посвящена изучению процессов формирования и релаксации радиационных дефектов, возникающих при ионной имплантации кремния ионами водорода и последующей термической обработке, методом ТРД.

2. Метод трехкристальной рентгеновской дифрактометрии

Отличие метода ТРД от других трехкристальных схем, где первые два совершенных кристалла служат для коллимации и монохроматизации излучения, падающего на третий кристалл-образец, заключается в том, что исследуемый образец выступает в качестве второго кристалла, а третий (совершенный) кристалл-анализатор осуществляет развертку углового распределения излучения, дифрагированного вторым кристаллом (рис. 1) [3]. Кристалл-образец отклоняют от точного условия Брэгга на угол α , а кристалл-анализатор вращают в некотором угловом диапазоне вблизи точного угла Брэгга. Метод ТРД характеризуется высокой разрешающей способностью в обратном пространстве (не хуже $0.1 \mu\text{m}^{-1}$ в плоскости дифракции) при сканировании в любом направлении в окрестности узла обратной решетки. Регистрируемая детектором интенсивность рентгеновских лучей во время вращения третьего кристалла представляет собой спектр ТРД, который имеет высокую чувствительность к характеристикам и типу микродефектов, а также отражают структурные изменения в поверхностных слоях кристаллов [4,5].

В дальнейшем, еще раз следует отметить, что в работе используется схема ТРД со сканированием по углу отклонения анализатора при относительно большом фиксированном угловом отклонении образца от точного условия Брэгга и максимальным отражении падающего на монохроматор рентгеновского излучения.

Пик, соответствующий произведению хвоста кривой отражения образца на максимум отражения монохроматора, называется главным пиком и его угловое положение на спектре $\theta_{gl} = 2\alpha$. Пик, определяемый произведением максимума коэффициента отражения образца на „хвост“ распределения интенсивности рентгеновских лучей после кристалла-монохроматора — псевдо пиком, его угловое положение на спектре $\theta_{ps} = \alpha$ [6].

На кривых трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии может появиться еще и третий, так называемый, диффузный пик. Если в исследуемом кристалле имеются определенного сорта дефекты с дальнедействующими полями упругих напряжений, то происходит диффузное рассеяние на этих полях напряжений, так называемое рассеяние Хуанга–Кривоглаза [7]. Диффузно рассеянные волны концентрируются в малой угловой области вблизи направления выхода дифракционной волны, но все же несколько от него отличающейся. Именно это диффузное рассеяние и фиксируется кристаллом-анализатором в форме добавочного пика. Угловое положение этого пика, его интенсивность и форма целиком зависят от типа дефектов, их положения, степени взаимной корреляции. При этом максимум интенсивности этого пика, в отличие от главного и псевдо пиков, определен не строго.

Таким образом, регистрируемое отраженное излучение состоит из компонент, рассеивающихся вдоль определенных направлений. Это дифракционные компоненты, связанные с чисто брэгговским рассеянием на кристаллической решетке, а также компонента излучения, рассеянного в широком угловом интервале (диффузного излучения), которая обусловлена дефектами кристаллической решетки. Дифракционная компонента содержит сведения о деформации и степени разупорядочения решетки кристалла, а диффузная компонента несет информацию о типе, расположении, количестве дефектов. Таким образом, метод ТРД позволяет выделить и отдельно зарегистрировать с высоким угловым разрешением когерентную (дифракционную) и некогерентную (диффузную) компоненты полного рассеяния [4].

3. Образцы и методика эксперимента

Изучение процессов формирования и релаксации радиационных дефектов, возникающих при имплантации кремния ионами водорода и последующего отжига, осуществлялось методом рентгеновской дифрактометрии в бездисперсионной трехкристалльной схеме ($n, -n, n$) с симметричными отражениями по Брэггу от всех кристаллов (рис. 1). Такой подход позволяет получать

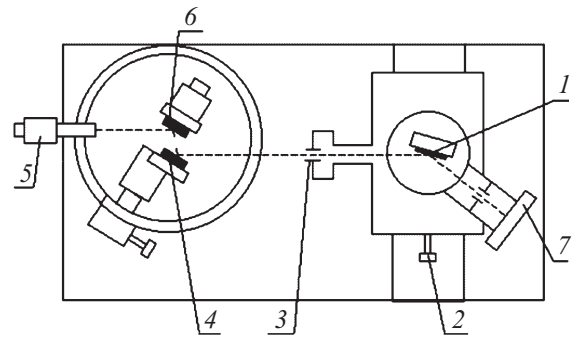


Рис. 1. Рентгенооптическая схема трехкристалльного дифрактометра. 1 — кристалл-монохроматор; 2 — механизм линейного смещения; 3 — коллимирующая щель; 4 — исследуемый кристалл; 5 — детектор; 6 — кристалл-анализатор; 7 — рентгеновская трубка.

распределение дифрагированной интенсивности в непосредственной близости от узла обратной решетки. Рентгеновские эксперименты проводились на трехкристалльном рентгеновском дифрактометре ТРС УАР ПП-80-001. Источником рентгеновского излучения служила рентгеновская трубка БСВ29 с медным анодом. Во всех экспериментах линия $\text{CuK}\alpha_2$ обрезалась щелью коллиматора, так что на образец падал пучок монохроматического излучения $\text{CuK}\alpha_1$ с длиной волны $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ [8].

В исследованиях, проводимых в данной работе, изучение сечений окрестностей узла обратной решетки достигалось путем вращения анализатора при углах отклонения образца от точного брэгговского положения, соответствующих положениям пиков интенсивности рассеяния от имплантированных слоев. При этом, получали кривые распределения интенсивности разверткой анализатором интенсивности, изменяющейся вдоль сферы Эвальда.

Изучались кремниевые пластины n -типа проводимости ($\rho = 100 \Omega \cdot \text{cm}$) ориентировкой (111). Образцы подвергались последовательному облучению протонами с энергиями $100 + 200 + 300 \text{ keV}$, с общей дозой $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ и последующему отжигу в вакууме, при температурах от 200 до 1100°C , с шагом 50°C по 2 h на каждой стадии. Анализ динамической составляющей рассеяния, а именно главного пика позволил в случае образца Si, имплантированного протонами с энергией $100 + 200 + 300 \text{ keV}$, общей дозой $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ определить толщины слоев с отрицательной и положительной деформациями. Распределение интенсивности главного пика исследовалось в окрестности узла [[333]] вдоль направления $q_z \parallel [111]$, в режиме съемки $\alpha - 2\theta$, при отвороте исследуемого образца в диапазоне от -500 до 110 arcsec , с шагом 3 arcsec .

Интенсивность менялась от 10^5 imp/s в брэгговских пиках до 5 imp/s на границах углового сканирования. Для обеспечения необходимой точности, в каждой точке

набиралось не менее 600 импульсов, при этом относительная погрешность не превышала 4%.

4. Результаты исследований и их обсуждение

Как указывалось, главный пик связан с центральной частью пучка после кристалла-монохроматора и „хвостами“ собственной кривой отражения образца, то есть в главный пик дают вклад как динамическая составляющая рассеяния от основной, необлученной части кристалла, так и от нарушенного слоя. Поэтому, если в качестве первого и второго кристаллов используются два совершенных монокристалла, то спектр ТРД представляет собой два практически равных по интенсивности пика (рис. 2). Если же приповерхностный слой исследуемого образца имеет измененный период решетки по отношению к совершенной матрице, то соотношение интенсивности главного и псевдо пиков изменится (рис. 3).

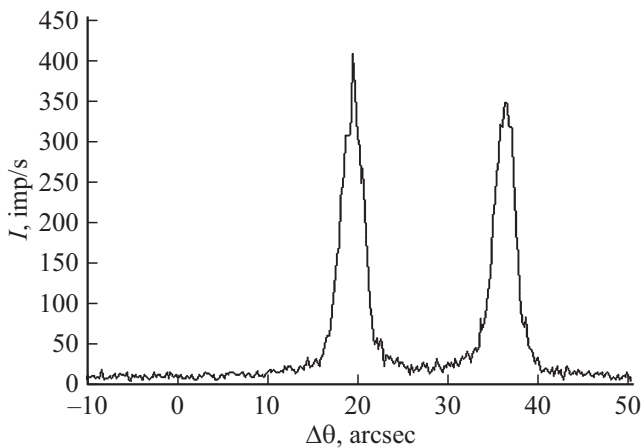


Рис. 2. Кривая ТРД от исходного кристалла кремния ($\alpha = +20''$).

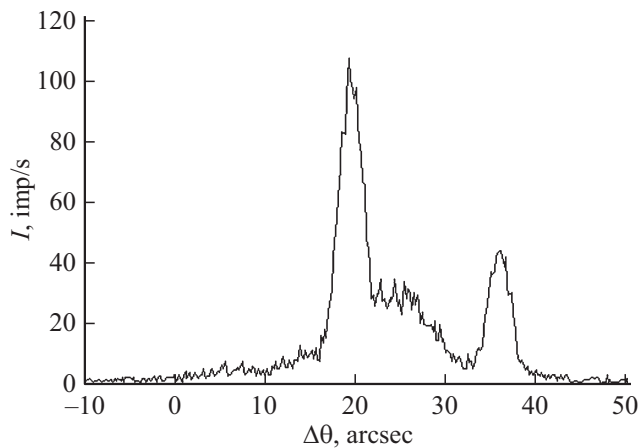


Рис. 3. Кривая ТРД от кристалла кремния, облученного протонами с энергией $E = 100 + 200 + 300$ keV, $D = 2 \cdot 10^{16}$ cm $^{-2}$ ($\alpha = +20''$).

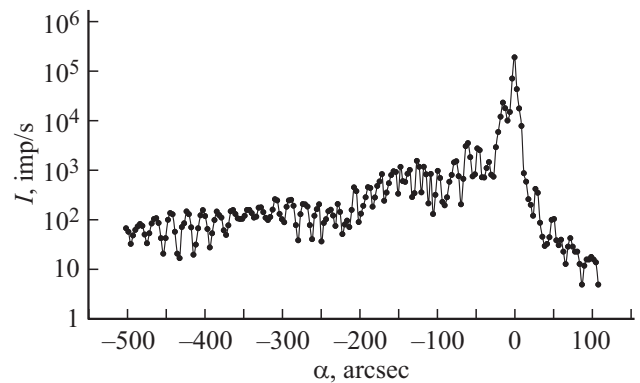


Рис. 4. Распределение интенсивности главного пика вдоль направления $q_z \parallel [111]$ в окрестности узла $[[333]]$ для кристалла кремния, облученного протонами с энергией $E = 100 + 200 + 300$ keV, $D = 2 \cdot 10^{16}$ cm $^{-2}$.

Зависимость интенсивности главного пика от угла поворота образца α представлена на рис. 4. Наблюдаемое периодическое изменение интенсивности обусловлено наличием слоя с измененным параметром решетки и возникло в результате интерференции лучей, рассеянных этим слоем и совершенной частью кристалла.

Из рис. 4 видно, что экспериментальная кривая асимметрична — со стороны углов меньших брэгговского интенсивность больше, чем с противоположной стороны. Отметим, что по периоду наблюдаемых осцилляций можно определить толщины слоев с положительной и отрицательной деформацией.

Для образца, подвергнутого последовательной имплантации протонами с энергией $E = 100 + 200 + 300$ keV толщина слоя с положительным значением деформации составила $2.4 \mu\text{m}$, с отрицательным — $1 \mu\text{m}$. Полученные результаты свидетельствуют, что в исследуемом образце после облучения вблизи поверхности образуется тонкий слой с отрицательной деформацией, а далее слой с положительной деформацией значительно большей толщины.

Для более четкой регистрации интенсивности диффузного рассеяния проводилось сканирование обратного пространства вдоль сферы Эвальда путем вращения $\Delta\theta$ кристалла-анализатора при фиксированных углах образца α (кривые ТРД). На сечениях, снятых для облученного образца при отклонениях в сторону меньших углов (рис. 5, а), наблюдается сильный главный пик, более чем в 30 раз превышающий псевдопик. Это говорит о присутствии когерентной составляющей рассеяния даже при значительных отклонениях от брэгговского положения и, следовательно, о наличии нарушенного слоя с увеличенным параметром кристаллической решетки. При отвороте же исследуемого кристалла в сторону положительных углов (рис. 5, б) интенсивность главного пика всего в два раза превышает интенсивность псевдопика, то есть нарушенный слой с уменьшенным

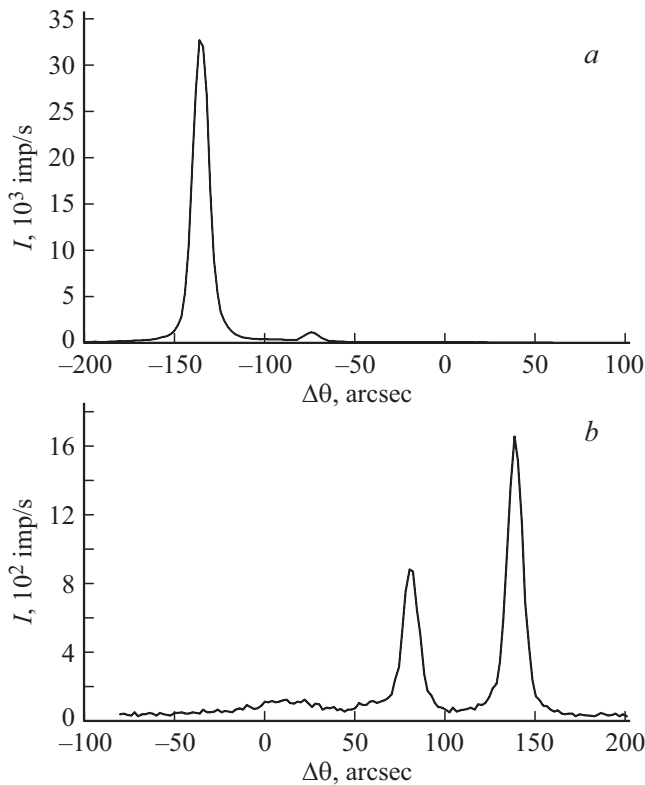


Рис. 5. Кривые ТРД от кристалла кремния, облученного протонами с $E = 100 + 200 + 300$ keV, $D = 2 \cdot 10^{16}$ cm $^{-2}$ в зависимости от угла поворота анализатора $\Delta\theta$ при различных отклонениях образца от точного брэгговского положения: а). $\alpha = -80$ arcsec; б). $\alpha = +80$ arcsec.

параметром решетки дает очень маленький вклад в динамический главный пик и, следовательно, отрицательная деформация в нем ниже, чем положительная.

Появление слабых и широких диффузных пиков на трехкристалльных кривых (рис. 5, а, б) указывает на присутствие мелких радиационных дефектов двух типов в имплантированном слое. Этими дефектами, вероятнее всего, являются образующиеся в кристаллической решетке в процессе имплантации собственные радиационные дефекты, а также комплексы водорода с ними.

На кривых ТРД для образца, отожженного при 300°C со стороны положительных углов диффузный пик становится более интенсивным (интенсивность диффузного пика увеличивается в 3.5 раза по сравнению с облученным образцом) и узким, что говорит о появлении достаточно крупных микродефектов междоузельного типа (рис. 6).

При дальнейшем отжиге идет перестройка дефектов и при температуре 500°C наблюдается резкий рост диффузных пиков как со стороны положительных, так и со стороны отрицательных углов (рис. 7). Это свидетельствует о дальнейшем укрупнении микродефектов обоих типов. Резкое уменьшение интенсивности главного пика, более чем в 5 раз по сравнению с облученным образцом

со стороны отрицательных углов (рис. 7, а) свидетельствует о сильном разупорядочении нарушенного слоя и уменьшении вклада рассеяния от него в динамический главный пик.

Съемка вдоль направления, составляющего малый угол по отношению к оси $q_z \parallel \{111\}$ показала расщепление главного пика со стороны углов, меньших брэг-

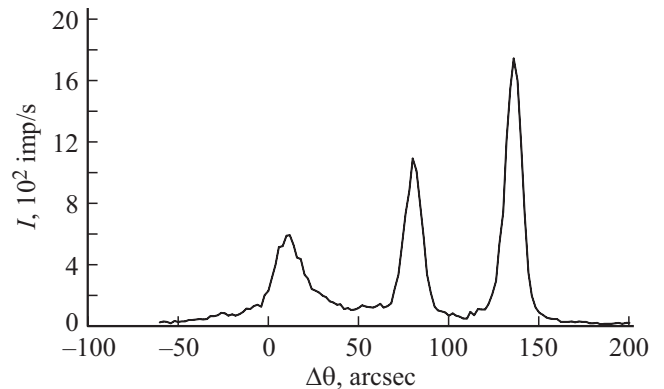


Рис. 6. Кривые ТРД от кристалла кремния, облученного протонами с $E = 100 + 200 + 300$ keV, $D = 2 \cdot 10^{16}$ cm $^{-2}$ после отжига при $T = 300^\circ\text{C}$ (2 h) при отклонении образца от точного брэгговского положения $\alpha = +80$ arcsec.

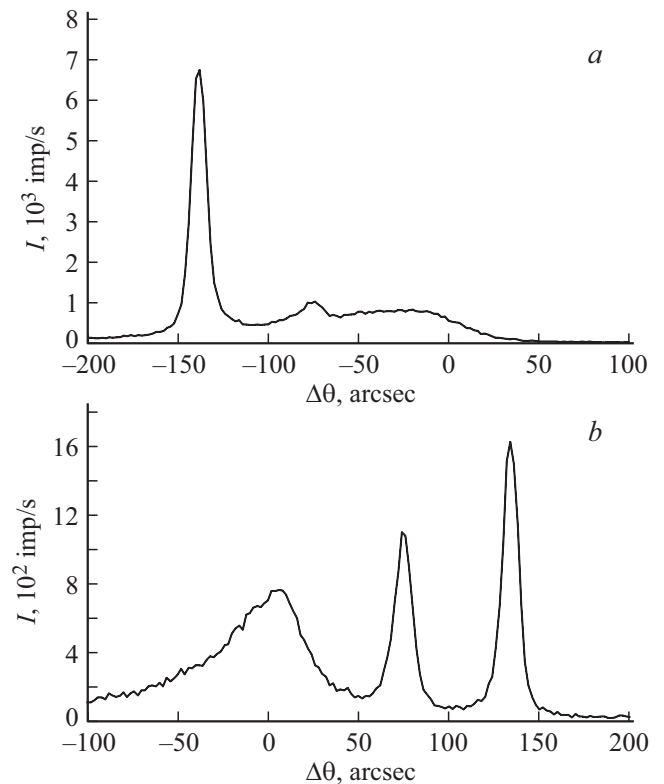


Рис. 7. Кривые ТРД от кристалла кремния, облученного протонами с $E = 100 + 200 + 300$ keV, $D = 2 \cdot 10^{16}$ cm $^{-2}$ после отжига при $T = 500^\circ\text{C}$ (2 h) при различных отклонениях образца от точного брэгговского положения: а). $\alpha = -80$ arcsec; б). $\alpha = +80$ arcsec.

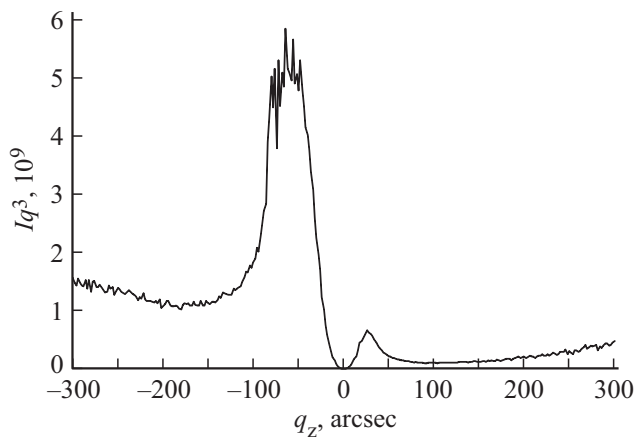


Рис. 8. Распределение когерентной составляющей рассеяния вдоль направления $q_z \parallel [111]$ в окрестности узла $[[111]]$ для кристалла кремния, облученного протонами с энергией $E = 100 + 200 + 300$ keV, $D = 2 \cdot 10^{16}$ cm $^{-2}$ после отжига при $T = 500^\circ\text{C}$ (2h).

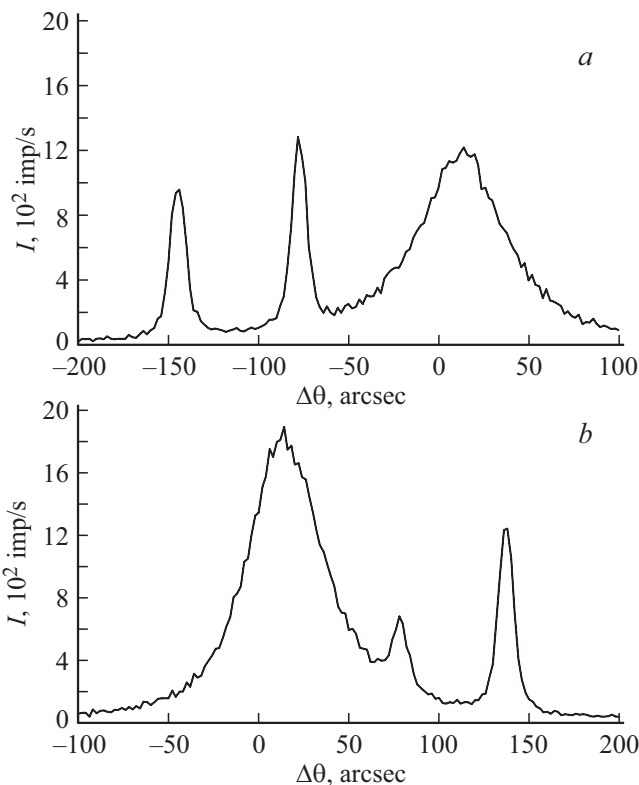


Рис. 9. Кривые ТРД от кристалла кремния, облученного протонами с $E = 100 + 200 + 300$ keV, $D = 2 \cdot 10^{16}$ cm $^{-2}$ после отжига при $T = 1100^\circ\text{C}$ (2h) при различных отклонениях образца от точного брэгговского положения: а). $\alpha = -80$ arcsec; б). $\alpha = +80$ arcsec.

говского (рис. 8). Это подтверждает присутствие когерентной составляющей рассеяния от нарушенного слоя с увеличенным параметром решетки и свидетельствует о сохранении в этом слое регулярности кристаллической

структуры с довольно крупными аморфными включениями, что обуславливает диффузные пики большой интенсивности.

После отжига исследуемого образца при $T = 1100^\circ\text{C}$ на кривых ТРД как для области больших углов дифракции, так и для области малых углов наблюдается сильно размытый с большой интенсивностью диффузный пик, превышающий интенсивность динамических пиков при положительных углах (рис. 9).

Такой вид экспериментальных кривых можно объяснить интенсивным процессом образования пор и петель при указанной температуре. Кроме того, и для области больших углов и малых углов диффузный пик сдвинут от кинематического положения в сторону больших углов на величину 2θ , приблизительно равную $10\text{--}20$ угловых секунд. Это можно объяснить тем, что при данной температуре отжига нарушенный слой находится в целом в аморфном состоянии, с вкрапленными в него ограниченными областями с регулярной кристаллической решеткой.

На отсутствие регулярной кристаллической структуры в слое также указывает снижение интенсивности главного пика при отрицательных углах даже ниже интенсивности псевдо пика (рис. 9, а). Такое уменьшение может происходить только за счет интерференции между волнами, рассеянными основной, совершенной частью кристалла и нарушенным слоем. Таким образом, относительное выравнивание динамических пиков свидетельствует о том, что они обязаны только дифракционному рассеянию от ненарушенной части кристалла.

5. Заключение

Проведенные рентгеновские эксперименты позволили выстроить картину поведения дефектов в имплантированных ионами водорода слоях кремния в зависимости от температуры отжига. Показано, что непосредственно после облучения вблизи поверхности образуется тонкий слой, толщиной порядка $1\ \mu\text{m}$ с отрицательной деформацией, и далее по глубине слой с положительной деформацией значительно большей толщины, порядка $2.4\ \mu\text{m}$. Из анализа диффузных пиков на кривых ТРД выявлено присутствие в имплантированном слое мелких радиационных дефектов двух типов, вероятнее всего, являющихся собственными радиационными дефектами, а также комплексами водорода с ними.

В ходе последующей термообработки до 300°C установлено укрупнение микродефектов междоузельного типа. Данная тенденция сохраняется до температуры отжига 500°C , при этом нарушенный слой становится разупорядоченным с сохранением регулярности кристаллической структуры с довольно крупными аморфными включениями.

Дальнейшее увеличение температуры отжига до 1100°C приводит к интенсивному процессу образования пор и петель. Кроме того, установлено, что нарушенный

слой находится в целом в аморфном состоянии, с вкрапленными в него ограниченными областями с регулярной кристаллической решеткой.

Более подробную информацию о дефектах можно получить из детальных измерений и расчетов интенсивности диффузного рассеяния, а также электронно-микроскопических исследований, что будет являться предметом нашей следующей публикации.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Bruehl. *Electron. Lett.* **31**, (14), 1201 (1995).
- [2] I.E. Tyschenko, V.P. Popov. *Adv. Semicond. Nanostruct.* **17**, 409 (2017).
- [3] А.М. Афанасьев, П.А. Александров, Р.М. Имамов. Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев. Наука, М. (1989). 152 с.
- [4] В.Б. Молодкин, С.И. Олиховский, М.Е. Осинковский, В.В. Кочелоб, А.Ю. Казимиров, М.В. Ковальчук, Ф.Н. Чуховский. *Металлофизика* **6**, 3, 7 (1984).
- [5] А.М. Афанасьев, П.А. Александров, Р.М. Имамов. Рентгеновская структурная диагностика в исследовании приповерхностных слоев монокристаллов. Наука, М. (1986). 153 с.
- [6] А.М. Афанасьев, М.В. Ковальчук, Э.Ф. Лобанович, Р.М. Имамов, П.А. Александров, М.К. Мелконян. *Кристаллография* **26**, 1, 28 (1981).
- [7] М.А. Кривоглаз. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. *Наук. думка*, Киев (1983). 407 с.
- [8] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электроннооптический анализ: Приложения. *Металлургия*, М. (1970). 108 с.

Редактор Д.В. Жуманов