

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 1. С. 18—26.  
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-18-26

УДК 535.4:548.4

## О связи протонного облучения и термической обработки монокристаллического кремния с его структурой

© 2019 г. В. Е. Асадчиков<sup>1</sup>, И. Г. Дьячкова<sup>1,§</sup>, Д. А. Золотов<sup>1</sup>, Ю. С. Кривонос<sup>1</sup>,  
В. Т. Бублик<sup>2</sup>, А. И. Шихов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН,  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,  
Ленинский просп., д. 59, Москва, 119333, Россия*

<sup>2</sup> *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

<sup>3</sup> *Московский институт электроники и математики НИУ ВШЭ,  
Таллинская ул., д. 34, Москва, 123458, Россия*

**Аннотация.** Метод двухкристалльной рентгеновской дифрактометрии применен для контроля качества и совершенства монокристаллического кремния, получаемого с помощью имплантации ионов водорода и последующего термического отжига, который используется в ряде полупроводниковых технологий. Принципиальная особенность данного подхода состоит в возможности быстрого получения надежных экспериментальных результатов, что было подтверждено путем использования рентгеновской топографии. Представлены данные о состоянии нарушенного слоя кристаллов кремния  $n$ -типа проводимости ( $\rho = 100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) ориентацией (111) толщиной 2 мм, имплантированных протонами с энергией  $E = 200, 300$  и  $100 + 200 + 300 \text{ кэВ}$  и дозой имплантации  $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и подвергнутых последующей термической обработке в интервале температур  $T$  от 100 до 900 °С. С использованием метода интегральных характеристик установлена немонотонная зависимость интегральных характеристик нарушенного слоя, а именно: средней эффективной толщины  $L_{\text{эфф}}$  и средней относительной деформации  $\Delta a/a$  от температуры отжига, с максимальным уровнем искажений в области температуры  $\sim 300$  °С. Показано, что полученные данные позволили оценить общее состояние нарушенного слоя при термообработке.

**Ключевые слова:** кремний, имплантация протонов, термический отжиг, рентгеновская дифрактометрия, рентгеновская топография, метод интегральных характеристик

### Введение

Исследования, выполненные в последние годы, показали перспективность облучения кремния легкими ионами (водород, гелий) для формирования особых свойств материала, недостижимых традиционными методами [1—3]. Такая обработка

кремния перспективна для развития ряда полупроводниковых технологий и, в частности, при изготовлении  $p-i-n$ -фотодиодов с улучшенными характеристиками [4]. В результате проведенных ранее исследований [5—8], выполненных, в том числе, и авторами работы [9—14], был сделан вывод, что главные преимущества имплантации протонов

**Асадчиков Виктор Евгеньевич**<sup>1</sup> — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией, профессор, e-mail: asad@crys.ras.ru; **Дьячкова Ирина Геннадьевна**<sup>1,§</sup> — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, e-mail: sig74@mail.ru; **Золотов Денис Александрович**<sup>1</sup> — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: zolotovden@crys.ras.ru; **Кривонос Юрий Станиславович**<sup>1</sup> — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, e-mail: Yuri.S.Krivososov@yandex.ru; **Бублик Владимир Тимофеевич**<sup>2</sup> — доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: bublik\_vt@rambler.ru; **Шихов Александр Иванович**<sup>3</sup> — канд. тех. наук, доцент, e-mail: ashikhov@hse.ru

§ Автор для переписки

в кремний заключаются в возможности формировать так называемые «нарушенные» слои. Особенностью таких слоев является существование в них большого количества структурных дефектов, создаваемых имплантацией протонов и последующей термообработкой. В зависимости от режимов имплантации, температуры и времени отжига возможно создание областей, насыщенных дефектами различного вида:

- кластеры радиационно-индуцированных точечных дефектов (устраняемых при последующей термообработке);
- совокупности дефектов и микропор, заполненных водородом, сохраняющихся в кристалле после термообработки;
- крупные пузыри водорода, приводящие к эрозии поверхности кристаллов, которая проявляется в виде отслаивания поверхностного слоя на глубине, примерно соответствующей проективному пробегу имплантируемых частиц (в рассматриваемом случае протонов).

Наличие каждого из названных структурных дефектов может быть использовано в технологических процессах [1, 3, 4].

В настоящее время наметились несколько направлений практического использования свойств нарушенных слоев, созданных имплантацией протонов и последующей термической обработкой:

- геттерирование рекомбинационных примесей;
- разделение пластин кремния  $n$ - и  $p$ -типов проводимости, соединенных методом диффузионной сварки (Smart-cut-технология);
- увеличение адгезии осаждаемых на поверхность кремниевых пластин пленок;
- повышение эффективности фотопреобразователей.

Цель работы — исследование структурных изменений, происходящих в кристаллах кремния в результате ионной имплантации, а также выявление их зависимости от последующей термообработки. Для решения поставленной задачи использовали методы двухкristальной рентгеновской дифрактометрии и рентгеновской топографии. Показана чувствительность метода двухкristальной дифрактометрии к образующимся в результате имплантации и последующего отжига дефектам и эффективность его, как экспресс метода для исследования дефектных структур. Эти экспериментальные данные подтверждены путем использования рентгеновской топографии. Полученная в работе информация о структуре ионно-имплантированных образцов дает возможность решить вопрос о подборе режимов ионной имплантации, а также температуры постимплантационного отжига с целью повышения качества и коэффициента выхода годных приборов.

### Образцы и методы исследования

Образцы для исследования предоставили сотрудники московского завода «Сапфир». Образцы представляли собой монокристаллический кремний марки БДМ-(АВ), который используется, в том числе, для производства  $p-i-n$ -фотодиодов. Изучали пластины Si  $n$ -типа проводимости ( $\rho = 100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) с ориентацией (111). Были выбраны следующие режимы облучения: энергия протонов  $E$  200 и 300 кэВ, доза имплантации  $D \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Ряд образцов подвергали последовательному облучению протонами с разными энергиями 100 + 200 + 300 кэВс общей дозой имплантации  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Облучение проводили при комнатной температуре на экспериментальной установке НИИ ЯФ МГУ, созданной на базе каскадного ускорителя КГ-500 [15]. Плотность тока протонов не превышала  $1 \text{ мкА/см}^2$ , что не приводило к повышению температуры кристаллов  $>50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Как показали результаты предварительных облучений, выполненных на предприятии «Сапфир» на готовых полупроводниковых структурах, параметры приборов для образцов кремния, подвергнутых облучению протонами, но не подвергавшихся термообработке не являются стабильными. Ранее была показана эффективность облучения периферии  $n^+p$ -переходов протонами для защиты поверхности  $p-i-n$ -фотодиодов и коррекции их характеристик с целью достижения минимальных темновых токов фоточувствительных площадок и охранного кольца [16]. Для повышения стабильности и коррекции электрофизических характеристик, связанных с увеличением влияния нарушенного слоя, изучали поведение нарушенных слоев после термической обработки. Отжиг облученных образцов проводили в вакууме постадийно при температуре от 100 до 900  $^\circ\text{C}$  с шагом 50  $^\circ\text{C}$  в течение 2 ч на каждой стадии. Нижний предел времени отжига обусловлен чувствительностью рентгенодифракционного метода исследования структуры нарушенного слоя. Увеличение времени отжига не приводило к существенным изменениям состояния нарушенного слоя при данной температуре.

Выбор дозы связан с необходимостью получения слоя с максимальным количеством нарушений и стабильными свойствами. Как известно из литературных данных [17], увеличение дозы  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  приводит к формированию газовых пузырей и разрушению кристаллов кремния при последующей термообработке.

Выбор энергий имплантированных протонов обусловлен желанием создать нарушенный слой на глубинах, соизмеримых с глубиной залегания  $p-n$ -перехода в реальных заводских структурах (порядка 2 мкм).

Концентрационные профили распределения внедренных ионов водорода и дефектов в облученном кремнии (рис. 1) для энергий облучения 100, 200 и 300 кэВ были оценены по методу Пирсона [18] с использованием программы TRIM (Transport of Ions in Matter) [19]. Как видно из рис. 1, положение концентрационных максимумов профилей распределения примеси и радиационных дефектов для одной энергии практически совпадают и соответствуют проективному пробегу протонов с соответствующей энергией. Однако рассчитанная концентрация точечных дефектов превышает концентрацию водорода: для энергии имплантации 100 кэВ в 1,4 раза, для энергии имплантации 300 кэВ в 1,7 раза. Профили распределения радиационных дефектов, построенные по методу Монте—Карло, имеют четко выраженную колокообразную форму с максимумом, смещающимся в глубь кристалла с ростом энергии [18]. Ширина профиля увеличивается с увеличением энергии ионов, а высота максимума уменьшается с ростом энергии. Однако в итоге, судя по площади кривой, с ростом энергии имплантации наблюдается прирост общего числа дефектов, приходящихся на один ион.

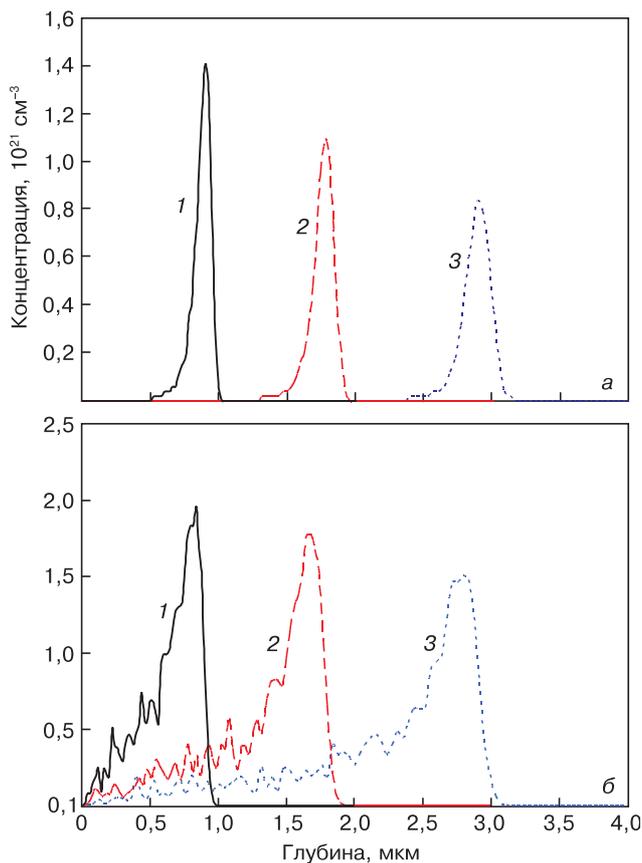


Рис. 1. Профили распределения имплантированного водорода (а) и радиационных дефектов (б) в образце Si, рассчитанные по программе TRIM, после имплантации с энергиями 100 (1), 200 (2) и 300 (3) кэВ

Fig. 1. Distribution profiles of (a) implanted hydrogen and (б) radiation defects in a Si sample calculated using the TRIM program after implantation with energies of 100 (1), 200 (2) and 300 (3) keV

Таким образом, при имплантации образца протонами с энергией, последовательно увеличивающейся от 100 до 300 кэВ, можно создать квазиоднородный, «размытый» по глубине кристалла нарушенный слой толщиной, большей, чем при имплантации с одной энергией. Для решения практических задач и повышения чувствительности рентгенодифракционного и рентгенотопографического методов исследования был получен образец, имплантированный ионами водорода с  $E = 100 + 200 + 300$  кэВ.

Кривую дифракционного отражения (КДО) для исходного образца и кривые качания, т. е. угловые зависимости отраженной кристаллом интенсивности излучения для всех указанных режимов имплантации и отжига, снимали на рентгеновском дифрактометре в двухкристалльной схеме ( $n, -n$ ). Картина рентгеновской дифракции дает информацию о несовершенствах кристаллической структуры образца на глубине, равной экстинкционной длине  $L_{\text{экс}}$ , которая характеризуется изменением межплоскостного расстояния по глубине кристалла и степенью разупорядочения атомов. Поэтому для увеличения экстинкционной длины ( $L_{\text{экс}} \approx 8,03$  мкм в рассматриваемом эксперименте) было использовано отражение третьего порядка от кристаллографической плоскости (111) излучения  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 0,1541$  нм).

При проведении измерений принимали положение «все в максимуме» за «нулевое», которое будет узлом обратной решетки, соответствующим используемому отражению. Для точной настройки на брэгговское отражение перед детектором ставилась щель шириной 1 мм. В процессе съемки кривых качания щель перед детектором убирали. Для коллимации исходного пучка использовали горизонтально ограничивающую щель 0,1 мм и вертикально ограничивающую щель 12 мм. Измерение КДО исходного кристалла кремния осуществляли автоматическим вращением исследуемого кристалла в угловом интервале от  $-25''$  до  $25''$  вблизи угла дифракции ( $\theta_B = 47,5^\circ$ ), с шагом  $0,1''$ . Измерение кривых качания имплантированных и термически обработанных кристаллов кремния выполняли автоматическим вращением исследуемых кристаллов в угловом интервале от  $-90''$  до  $30''$  вблизи угла дифракции, с шагом  $0,5''$ . Время набора импульсов в каждой точке составляло от 1 до 100 с на точку, для набора статистических данных — не менее 100 импульсов. На основании этих данных рассчитывали среднюю эффективную толщину  $L_{\text{эфф}}$  и среднюю относительную деформацию  $\Delta a/a$  по методу интегральных характеристик [20]. Суть метода состоит в следующем.

Разность суммарной площади под кривой качания от кристалла с нарушенным слоем и от идеального кристалла можно записать в виде [20]

$$\begin{aligned} \Delta S^{(0)} &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[P_R(\theta) - P_R^0(\theta)] d\theta}{\theta_0} = \\ &= \frac{1}{L_{\text{экс}}} \int_0^{\infty} \{ \exp[-2w(z)] - \\ &- \exp[-w(z)] \cos(K_h u(z)) \} dz, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $P_R(\theta)$  — интенсивность рассеяния системой и слой—подложка (здесь и далее: подложкой будем называть область кремневой структуры без нарушений);  $P_R^0(\theta)$  — интенсивность рассеяния от подложки;  $\theta_0$  — ширина кривой дифракционного отражения;  $L_{\text{экс}}$  — глубина экстинкции;  $w(z)$  — фактор Дебая—Валлера, характеризующий статическое хаотическое перемещение атомов от их положений в ненарушенном состоянии (Физически, фактор  $\exp(-w(z))$  учитывает степень аморфизации нарушенного слоя за счет образования в ходе имплантации различного рода дефектов);  $K_h$  — вектор дифракции;  $u(z)$  — смещение атомных плоскостей нарушенного слоя по отношению к их положению в подложке.

При относительно больших изменениях  $u(z)$  теоретическая формула (1) упрощается:

$$\Delta S^{(0)} = \frac{1}{L_{\text{экс}}} \int_0^{L_{\text{сл}}} \exp[-2w(z)] dz \cong \frac{L_{\text{сл}}}{L_{\text{экс}}}, \quad (2)$$

другими словами, величина  $\Delta S^{(0)}$  определяет толщину нарушенного слоя.

Запишем выражение для первого момента экспериментальной кривой качания:

$$\begin{aligned} \Delta S^{(1)} &= \frac{2}{\pi \theta_0^2} \int_{-\infty}^{\infty} [P_R(\theta) - P_R^0(\theta)] \theta d\theta = \\ &= \int_0^{L_{\text{сл}}} \Delta a(z) \exp[-w(z)] dz, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $L_{\text{сл}}$  — толщина нарушенного слоя.

При малой степени аморфизации, когда  $\exp(-w(z)) \cong 1$ , величина  $\Delta S^{(1)}$  определяет среднее отклонение параметра кристаллической решетки нарушенного слоя, а именно:

$$\Delta S^{(1)} \approx \overline{\Delta a(z)} L_{\text{сл}}. \quad (4)$$

КДО исходного образца кремния представлена на рис. 2, а кривые качания облученного и отожженных образцов представлены на рис. 3.

Полуширина КДО исходного образца, не подвергнувшегося никаким видам воздействия (см. рис. 2) составляет ~ 3", что соответствует рассчитанным теоретическим значениям [21]. Это свидетельствует о том, что исходный кристалл является высокосовершенным и содержит минимальное количество дефектов.

На кривых качания для облученных образцов (рис. 3), помимо интенсивности брэгговского пика, в

окрестности пика появилась область дополнительно рассеянной интенсивности. Величина дополнительно отраженной интенсивности невелика и составляет несколько процентов. Однако протяженность этой области дополнительной интенсивности значительна и достигает сотен угловых секунд. Появление такой области рассеяния связано с образованием вблизи поверхности облученных кристаллов тонкого нарушенного слоя, образованного введенными радиационными дефектами. Искажение решетки в слое приводит к изменению в нем среднего значения межплоскостного расстояния  $\Delta a$  и появлению лучей, рассеянных на углы, отличающиеся от точного значения угла Вульфа—Брэгга.

С помощью рентгеновской секционной топографии Ланга [22] получено изображение нарушенного слоя, созданного имплантацией протонов в поверхностном слое кристалла кремния (рис. 4). Исследования проводили на установке ROTAFLEXRU-200B [15], с использованием излучения  $\text{MoK}_{\alpha 1}$  с длиной волны 0,07093 нм. Использовали острофокусный источник с размером проекции фокуса  $0,4 \times 0,4 \text{ мм}^2$ . Перед образцом формировался падающий лентообразный пучок шириной ~ 10 мкм для чего использовали узкие вертикальные щели: 1 щель ~ 100 мкм, установленная на расстоянии 1,9 м от источника; 2 щель ~ 10 мкм, установленная на расстоянии 0,25 м от первой щели. Кремниевый образец с ориентацией (111) настраивался до тех пор, пока не получался сильный дифракционный пучок для характеристической  $K_{\alpha 1}$ -линии и для дифракционной плоскости (133) ( $\theta_B = 16,5^\circ$ ). Таким образом, для увеличения размеров изображения нарушенного слоя на рентгеновской топограмме было выбрано косое отражение. Следует отметить, что угол между плоскостями (111) и (133) составляет ~  $22^\circ$ , что обеспечивает увеличение регистрируемой толщины нарушенного слоя с 4 до 50 мкм. Влияние проекционного увеличения, обусловленного расходимостью излучения и расстоянием между образцом и фотопластинкой пре-

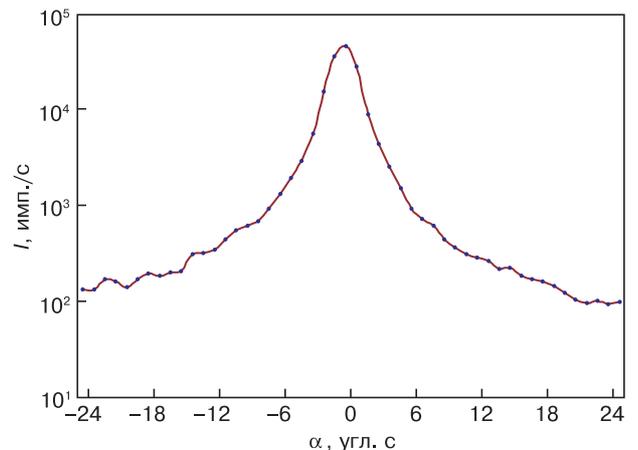


Рис. 2. Кривая дифракционного отражения исходного образца кремния

Fig. 2. Diffraction curve of the initial silicon sample

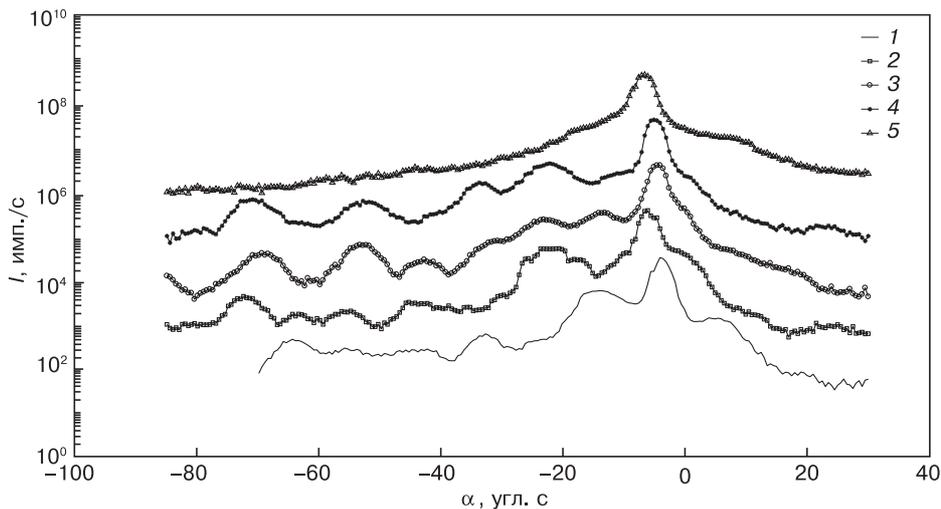


Рис. 3. Кривые качания образцов кремния, облученного протонами с  $E = 100 + 200 + 300$  кэВ и  $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и отожженных при различной температуре  $T, ^\circ\text{C}$ : 1 — 0; 2 — 200; 3 — 250; 4 — 300; 5 — 600

Fig. 3. Rocking curves of silicon samples irradiated with protons with  $E = 100 + 200 + 300$  keV and  $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and annealed at various temperatures  $T, ^\circ\text{C}$ : (1) 0; (2) 200; (3) 250; (4) 300; (5) 600

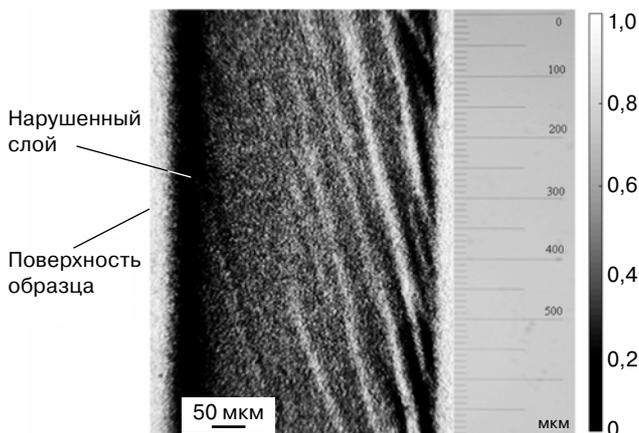


Рис. 4. Изображение на секционной топограмме нарушенного слоя в кристалле кремния, облученного протонами с  $E = 100 + 200 + 300$  кэВ,  $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Fig. 4. The image on the section topogram of the broken layer in a silicon crystal irradiated with protons with  $E = 100 + 200 + 300$  keV,  $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

небрежимо мало. В нашем случае для достижения высокого пространственного разрешения при вертикальной проекции фокуса 0,4 мм, расположенного на расстоянии 2300 мм от образца, было выбрано расстояние «образец—фотопластинка» 40 мм.

Размер первичных радиационных дефектов и комплексов мал по сравнению с разрешением рентгенотопографического метода, что не позволяет наблюдать их индивидуально. Нарушенный слой на рентгенотопографическом изображении виден, как темная полоса на фоне светлой матрицы. Строго говоря, условия, в которых получено изображение на рис. 4, не вполне соответствуют условиям получения секционных топограмм, так как ширина падающего пучка (~10 мкм) меньше толщины кристалла (~400 мкм), но заметно больше толщины на-

рушенного слоя (~3 мкм). По отношению к нарушенному слою такие топограммы являются проекционными. Однако на них все равно видна область наибольших нарушений и приповерхностный слой с малой концентрацией дефектов.

Обращает на себя внимание тот факт, что дополнительные когерентные осцилляции проявляются на кривых качания со стороны углов, преимущественно меньших брэгговского (см. рис. 3). Это свидетельствует о том, что в нарушенном слое параметр кристаллической решетки увеличен. Поэтому можно предположить, что основ-

ной вклад вносится дефектами межузельного типа. Поскольку импульс передается атомам мишени, как правило, в прямом направлении, это делает распределение межузлий чуть глубже, чем вакансий. Следовательно, это создает богатую вакансиями область, расположенную близко к поверхности образца и богатую межузлиями, ближе к концу длины пробега ионов. Известно, что межузельные дефекты искажают кристаллическую решетку сильнее, чем вакансионные в случае суперпозиции вакансионных и межузельных растворов (как в рассматриваемом случае), период решетки увеличен, что и выявлено в дифракционном эксперименте [23]. Дефекты вакансионного типа заметно проявляют себя при изучении электрофизических свойств [24, 25].

Отжиг при  $T = 300$  °C приводит к образованию на кривых качания дополнительной области рассеяния, даже большей, чем непосредственно после облучения, которая практически полностью исчезает уже при 600 °C (см. рис. 3).

## Результаты и их обсуждение

Для обработки экспериментальных результатов в работе использован метод интегральных характеристик [20]. В этом методе учитывается лишь интегральная величина рассеянной вблизи дифракционного максимума интенсивности (что определяет экспрессность метода и создает возможность единообразной обработки результатов). Для обработки результатов была составлена программа для ЭВМ по расчету эффективной толщины нарушенного слоя  $L_{\text{эфф}}$  и средней деформации в слое  $\Delta a/a$ . Значения эффективной толщины  $L_{\text{эфф}}$  и средней относительной деформации  $\Delta a/a$  нарушенного слоя в за-

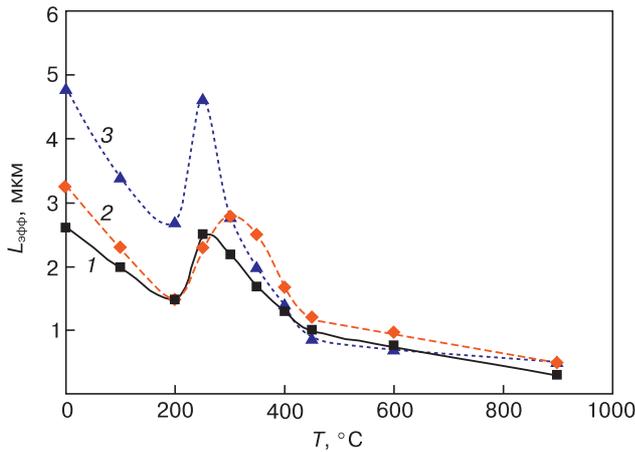


Рис. 5. Зависимости эффективной толщины нарушенного слоя в кристаллах кремния от температуры отжига при имплантации протонов с энергиями  $E$ , кэВ: 1 — 200; 2 — 300; 3 — 100 + 200 + 300

Fig. 5. Dependences of the effective thickness of the damaged layer in silicon crystals on the annealing temperature during implantation of protons with energies  $E$ , keV: (1) 200; (2) 300; (3) 100 + 200 + 300

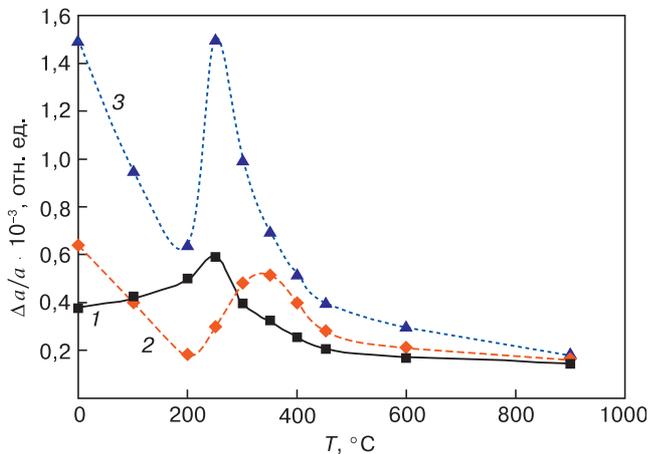


Рис. 6. Зависимости средней относительной деформации в нарушенном слое кристаллов кремния от температуры отжига при имплантации протонов с энергиями  $E$ , кэВ: 1 — 200; 2 — 300; 3 — 100 + 200 + 300

Fig. 6. Dependences of the average relative strain in the disturbed layer of silicon crystals on the annealing temperature during implantation of protons with energies  $E$ , keV: (1) 200; (2) 300; (3) 100 + 200 + 300

висимости от режима облучения и температуры отжига представлены на рис. 5 и 6, соответственно. Из этих данных следует, что при облучении кристалла кремния с энергией 200 кэВ и дозой  $2 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$   $L_{эфф}$  соответствует пробегу протонов и составляет ~2,5 мкм, а при облучении с энергией 300 кэВ — 3,2 мкм. При комбинации энергии протонов 100 + 200 + 300 кэВ  $L_{эфф}$  возрастает до 4,5 мкм. Подобным же образом ведут себя значения средних деформаций в нарушенных слоях.

Общей чертой является немонотонное изменение интегральных характеристик с температурой. При отжиге увеличение его температуры до 200 °C приводит к линейному уменьшению  $L_{эфф}$  для всех

режимов облучения, а при достижении  $T = 250$  °C  $L_{эфф}$  значительно возрастает. В интервале температур 200—300 °C обращает на себя внимание увеличение значений  $L_{эфф}$  и  $\Delta a/a$ , наблюдаемое для всех режимов облучения. Можно предположить, что в процессе отжига в этом интервале температур в результате трансформации, перегруппировки и перестройки дефектов, вызванных облучением, образуются комплексы и кластеры, состоящие из простых дефектов и атомов внедренного водорода. Можно предположить также образование микропор, заполненных водородом. Вероятно, ансамбль таких дефектов вызывает особенно сильное искажение в нарушенном слое, что выражается в увеличении значений интегральных характеристик во всех исследованных случаях.

С помощью рентгенотопографического метода исследования также выявлено немонотонное изменение толщины нарушенного слоя с ростом температуры отжига. На секционной топограмме, снятой для образца, подвергнутого постимплантационному отжигу при 300 °C, отмечено увеличение толщины нарушенного слоя, по сравнению с облученным образцом (рис. 7, а).

На рентгеновской топограмме для отожженного при 300 °C образца (см. рис. 7, а) зафиксировано также потемнение нарушенного слоя по сравнению с облученным кристаллом, не подвергнутым термической обработке (см. рис. 4). (Образцы снимали в одинаковых условиях и фотопластинки проявляли одновременно.) Это связано, по-видимому, с возросшей деформацией в нарушенном слое.

Дальнейшее повышение температуры до 400 °C изменяет значение  $L_{эфф}$  индивидуально для каждого режима облучения. При этом для всего диапазона температур характерны симбатность зависимостей величин  $L_{эфф}$  и  $\Delta a/a$  от температуры отжига для своего режима облучения и отличие этих зависимостей для разных режимов. В случае энергий 200 и 300 кэВ пики температурной зависимости (при  $T = 250+350$  °C) существенно ниже и шире, чем в случае  $E = 100 + 200 + 300$  кэВ и сдвинуты в сторону высоких температур.

При увеличении температуры от 400 до 900 °C происходит плавное уменьшение значений интегральных характеристик. При температуре 900 °C нарушения в слое малозаметны. Однако это не значит, что в нарушенном слое отсутствуют микродефекты. Исследования методом рентгеновской топографии показали, что при 900 °C действительно отжигается приповерхностный слой кристалла, где концентрация радиационных дефектов была ни столь велика, как на глубине, соответствующей проективному пробегу протонов, на которой восстановление структуры не происходит (рис. 7, б). Темные пятна на глубине кристалла соответствуют типичной картине коагуляции кислородных преципитатов

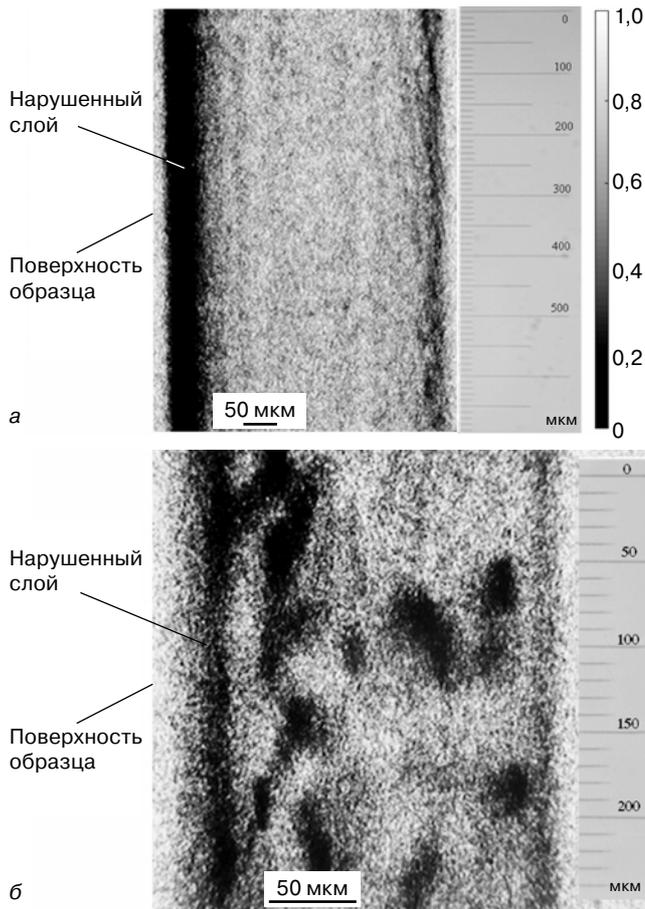


Рис. 7. Изображение на секционной топограмме нарушенного слоя в кристалле кремния, облученного протонами с  $E = 100 + 200 + 300$  кэВ,  $D = 2 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$  и отожженного при  $T = 300$  (а) и  $900$  (б) °С

Fig. 7. The image on the section topogram of the broken layer in a silicon crystal irradiated with protons with  $E = 100 + 200 + 300$  keV,  $D = 2 \cdot 10^{16}$  cm $^{-2}$  and annealed at  $T = 300$  (a) and  $900$  (b) °C

при высокотемпературном отжиге кристаллов кремния, выращенных по методу Чохральского [23].

При температурах выше  $500$  °С метод двухкристальной рентгеновской дифрактометрии перестает чувствовать среднюю деформацию решетки. При этих температурах постимплантационного отжига образуются сложные комплексы точечных дефектов, кластеры и поры, которые оказывают меньшее влияние на период решетки кристалла, чем неассоциированные точечные дефекты, и создаваемые ими положительные и отрицательные деформации решетки компенсируются.

### Заключение

Методами рентгеновской дифрактометрии и топографии изучено состояние нарушенного слоя в кристаллах кремния, подвергнутых облучению протонами с энергией  $E = 200, 300, 100 + 200 + 300$  кэВ и дозой  $D = 2 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$  и последующей термической обработке в интервале температур от  $100$  до  $900$  °С. Установлена немонотонная зависимость интеграль-

ных характеристик нарушенного слоя от температуры отжига с максимальным уровнем искажений в области температуры  $\sim 300$  °С.

Показана чувствительность метода двухкристальной рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения к состоянию нарушенного слоя. Сочетание этого экспериментального метода с обработкой полученных данных путем применения метода интегральных характеристик создает возможность экспресс-анализа дефектных структур для отработки технологии создания ряда полупроводниковых приборов, связанной с введением радиационных дефектов.

Подробный анализ осцилляций на КДО для представленных в работе образцов, проведенный методом трехкристальной дифрактометрии в сочетании с методом электронной микроскопии будет являться предметом следующих публикаций.

### Библиографический список

1. Козловский В. В. Модифицирование полупроводников пучками протонов. СПб: Наука, 2003. 268 с.
2. Смирнов И. С., Кузнецов Н. В., Соловьев Г. Г. Формирование слоев с особыми свойствами в кремнии путем имплантации протонов и термообработки // XVI Всесоюзная конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллом. М.: МГУ, 1988. С. 78—81.
3. Bruel M. Silicon on insulator material technology // Electronics Lett. 1995. V. 31, N 14. P. 1201—1202. DOI: 10.1049/el:19950805
4. Губарев В., Семенов А., Сурма А., Столбунов В. Технология протонного облучения и возможности ее применения для улучшения характеристик силовых диодов и тиристоров // Силовая электроника. 2011. № 5. С. 108—111.
5. Смирнов И. С., Соловьев Г. Г., Новоселова Е. Г., Гуринов Д. Э. Формирование слоев с особыми свойствами в кремнии путем имплантации протонов и термообработки // VII Международное совещание «Радиационная физика твердого тела». М.: МГИЭМ, 1997. С. 230—231.
6. Irmscher K., Klose H., Maass K. Hydrogen-related deep levels in proton-bombarded silicon // J. Phys. C: Solid State Phys. 1984. V. 17, N 35. P. 6317—6329. DOI: 10.1088/0022-3719/17/35/007
7. Kirnstötter S., Faccinelli M., Jelinek M., Schustereder W., Laven J. G., Schulze H. J., Hadley P. Multiple proton implantations into silicon: A combined EBIC and SRP study // Solid State Phenomena. 2014. V. 205—206. P. 311—316. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.205-206.311
8. Безродных И. П., Тютнев А. П., Семёнов В. Т. Радиационные эффекты в космосе. Ч. 3. Влияние ионизирующего излучения на изделия электронной техники. М.: АО «Корпорация «ВНИИЭМ», 2017. 64 с.
9. Дьячкова И. Г., Новоселова Е. Г., Смирнов И. С. Имплантация пластин кремния протонами в условиях механически напряженного поверхностного слоя // XXIV Международная конференция «Радиационная физика твердого тела». М.: ФГБНУ «НИИ ПМТ», 2014. С. 512—518.
10. Дьячкова И. Г., Новоселова Е. Г., Смирнов И. С. Влияние температуры на формирование нарушенных слоев в кремнии при протонном облучении // XXV Международной конференции «Радиационная физика твердого тела». М.: ФГБНУ «НИИ ПМТ», 2015. С. 539—549.
11. Смирнов И. С., Новоселова Е. Г., Дьячкова И. Г. Влияние температуры на формирование дефектов в кристаллах кремния при имплантации протонов // Седьмой международный научный семинар и Пятая международная молодежная научная школа-семинар «Современные методы анализа дифракционных данных и актуальные проблемы рентгеновской оптики». В. Новгород, 2015. С. 222—225.
12. Дьячкова И. Г., Новоселова Е. Г., Смирнов И. С. Трансформация радиационных дефектов в кремнии, имплантированном протонами, при низкотемпературной термообработке // XXIV

## МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

Международная конференция «Радиационная физика твердого тела». М.: ФГБНУ «НИИ ПМТ», 2016. С. 362—370.

13. Дьячкова И. Г., Новоселова Е. Г., Смирнов И. С., Монахов И. С. Влияние механических напряжений на дефектообразование в кремнии при облучении протонами // 12 Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом». Минск, 2017. С. 140—141.

14. Dyachkova I. G., Novoselova E. G., Smirnov I. S. On the implantation of protons into silicon plates in the case of a mechanically stressed surface layer // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2018. V. 12, N 3. P. 613—618. DOI: 10.1134/S1027451018030278

15. Дьячкова И. Г. Формирование нарушенных слоев в кристаллах кремния, имплантированных протонами. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2004. 172 с.

16. Сорокин К. В. Исследование и разработка методов защиты поверхности кремниевых фотодиодов с применением ионной имплантации. Дисс. ... канд. техн. наук. М., 2000. 145 с.

17. Александров П. А., Баранова Е. К., Баранова И. В., Бударягин В. В., Литвинов В. Л. Влияние температуры отжига на выход имплантированного водорода из блистеров в кремнии // XII Международное совещание «Радиационная физика твердого тела». М.: НИИ ПМТ МГИЭМ (ТУ), 2002. С. 149—160.

18. Буренков А. Ф., Комаров Ф. Ф., Кумахов М. А., Темкин М. М. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей. Минск: БГУ, 1980. 352 с.

19. Posselt M. Crystal-TRIM and its application to investigations on channeling effects during ion implantation // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 1994. N 1. P. 87—119. DOI: 10.1080/10420159408219774

20. Афанасьев А. М., Александров П. А., Иمامов Р. М. Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев. М.: Наука, 1989. 152 с.

21. Пинскер З. Г. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах. М.: Наука, 1974. 368 с.

22. Боуэн Д. К., Таннер Б. К. Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография. СПб: Наука, 2002. 274 с.

23. Вавилов В. С., Киселев В. Ф., Мукашев Б. Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М.: Наука, 1990. 216 с.

24. Грехов И. В., Костина Л. С., Ломасов В. Н., Юсупова Ш. А., Белякова Е. И. Формирование профилей распределения мелких доноров при протонном облучении кремния // *Письма в ЖТФ*. 2014. Т. 40, Вып. 23. С. 67—73.

25. Емцев В. В., Иванов А. М., Козловский В. В., Лебедев А. А., Оганесян Г. А., Строкан Н. Б. Сравнительное изучение изменения электрических свойств кремния и карбида кремния при облучении протонами // *ФТП*. 2010. Т. 44, № 5. С. 706—712.

*Авторы статьи выражают благодарность Кузнецову Николаю Викторовичу, с.н.с. НИИ ядерной физики МГУ, за облучение образцов на ускорителе КГ-500.*

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

*Статья поступила в редакцию 11 декабря 2018 г.*

*Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2019, vol. 22, no. 1, pp. 18—26. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-18-26

## On the relationship of proton irradiation and heat treatment of monocrystalline silicon with its structure

V. E. Asadchikov<sup>1</sup>, I. G. Dyachkova<sup>1,§</sup>, D. A. Zolotov<sup>1</sup>, Yu. S. Krivonosov<sup>1</sup>, V. T. Bublik<sup>2</sup>, A. I. Shikhov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Crystallography of RAS, FSRC «Crystallography and Photonics» RAS, 59 Leninsky Prospekt, Moscow 119333, Russia*

<sup>2</sup> *National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*

<sup>3</sup> *HSE Tikhonov Moscow Institute of Electronics and Mathematics, 34 Tallinskaya Str., Moscow 123458, Russia*

**Abstract.** The method of two-crystal X-ray diffractometry is used to control the quality and perfection of monocrystalline silicon obtained by implantation of hydrogen ions and subsequent thermal annealing, which is used in a number of semiconductor technologies. The principal feature of this approach is the ability to quickly obtain reliable experimental results, which was confirmed in this paper by the use of X-ray topography. The presented data provide information on the state of the disturbed layer of silicon crystals of *n*-type conductivity ( $\rho = 100 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ ) by orientation (111), 2 mm thick, implanted by protons with energy  $E = 200, 300, 100 + 200 + 300 \text{ keV}$ , dose  $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and subjected to subsequent thermal treatment in the temperature range  $T$  from 100 to 900 °C. We have established a non-monotonic dependence of the integral characteristics of the disturbed layer, namely the average effective thickness  $L_{\text{eff}}$  and the average relative deformation  $\Delta a/a$ , on annealing temperature, with the maximum level of distortion in the field of temperature ~300 °C, using the method of integral characteristics. Obtained data allowed to assess the general condition of disturbed layer during thermal treatment.

**Keywords:** silicon, implantation of protons, thermal annealing, X-ray diffraction, X-ray topography, the method of integral characteristics

## References

1. Kozlovski V. V. *Modifitsirovanie poluprovodnikov puchkami protonov* [Modification of semiconductors by proton beams]. St. Petersburg: Nauka, 2003. 268 p. (In Russ.)
2. Smirnov I. S., Kuznetsov N. V., Soloviev G. G. Formation of layers with special properties in silicon by implantation of protons and heat treatment. *XVI Vsesoyuznaya konferentsiya po fizike vzaimodeistviya zaryazhennykh chastits s kristallom = XVI All-Union conference on physics of interaction of charged particles with crystal*. Moscow: MGU, 1988, pp. 78—81. (In Russ.)
3. Bruel M. Silicon on insulator material technology. *Electronics Lett.* 1995, vol. 31, no. 14, pp. 1201—1202. DOI: 10.1049/el:19950805
4. Gubarev V., Semenov A., Surma A., Stolbunov V. Technology of proton irradiation and the possibility of its application to improve the characteristics of power diodes and thyristors. *Silovaya Elektronika*. 2011, no. 5, pp. 108—111. (In Russ.)
5. Smirnov I. S., Soloviev G. G., Novoselova E. G., Gurinov D. E. Formation of layers with special properties in silicon by implantation of protons and heat treatment. *VII Mezhnatsional'noe soveshchanie «Radiatsionnaya fizika tverdogo tela» = VII International Meeting «Radiation physics of solids»*. Moscow: MGIEEM, 1997, pp. 230—231. (In Russ.)
6. Irmscher K., Klose H., Maass K. Hydrogen-related deep levels in proton-bombarded silicon. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1984, vol. 17, no. 35, pp. 6317—6329. DOI: 10.1088/0022-3719/17/35/007
7. Kirnstötter S., Faccinelli M., Jelinek M., Schustereder W., Laven J. G., Schulze H. J., Hadley P. Multiple proton implantations into Silicon: A combined EBIC and SRP study. *Solid State Phenomena*, 2014, vol. 205–206, pp. 311—316. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.205-206.311
8. Bezrodnykh I. P., Tyutnev A. P., Semenov V. T. *Radiatsionnye efekty v kosmose. Chast' 3. Vliyaniye ioniziruyushchego izlucheniya na izdeliya elektronnoi tekhniki* [Radiation effects in space. Pt 3. Influence of ionizing radiation on electronic products]. Moscow: AO «Korporatsiya «VNIIEEM», 2017. 64 p. (In Russ.)
9. Dyachkova I. G., Novoselova E. G., Smirnov I. S. Implantation of a silicon wafer with protons under conditions of intense mechanical surface layer. *XXIV Mezhdunarodnaya konferentsiya «Radiatsionnaya fizika tverdogo tela» = XXIV International Conference «Radiation physics of solids»*. Moscow: FGBNU «NII PMT», 2014, pp. 512—518. (In Russ.)
10. Dyachkova I. G., Novoselova E. G., Smirnov I. S. Influence of temperature on the formation of disturbed layers in silicon under proton irradiation. *XXV Mezhdunarodnaya konferentsiya «Radiatsionnaya fizika tverdogo tela» = XXV International Conference «Radiation physics of solids»*. Moscow: FGBNU «NII PMT», 2015, pp. 539—549. (In Russ.)
11. Smirnov I. S., Novoselova E. G., Dyachkova I. G. Influence of temperature on the formation of defects in silicon crystals during proton implantation. *Sed'moi mezhdunarodnyi nauchnyi seminar i Pyataya mezhdunarodnaya molodezhnaya nauchnaya shkola-seminar «Sovremennyye metody analiza difraktsionnykh dannykh i aktual'nye problemy rentgenovskoi optiki» = The Seventh International Scientific Seminar and the Fifth International Youth Scientific School-seminar «Modern methods of the analysis of diffraction data and actual problems of X-ray optics»*. Velikiy Novgorod, 2015, pp. 222—225. (In Russ.)
12. Dyachkova I. G., Novoselova E. G., Smirnov I. S. Transformation of radiation defects in proton-implanted silicon during low-temperature heat treatment. *XXVI XXVI Mezhdunarodnaya konferentsiya «Radiatsionnaya fizika tverdogo tela» = XXVI International Conference «Radiation physics of solids»*. Moscow: FGBNU «NII PMT», 2016, pp. 362—370. (In Russ.)
13. Dyachkova I. G., Novoselova E. G., Smirnov I. S., Monakhov I. S. Influence of mechanical stresses on defect formation in silicon under irradiation by protons. *12-ya Mezhdunarodnaya konferentsiya «Vzaimodeistvie izlucheniya s tverdyim telom» = 12th International Conference «Interaction of radiation with a solid body»*. Minsk, 2017, pp. 140—141. (In Russ.)
14. Dyachkova I. G., Novoselova E. G., Smirnov I. S. On the implantation of protons into silicon plates in the case of a mechanically stressed surface layer. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2018, vol. 12, no. 3, pp. 613—618. DOI: 10.1134/S1027451018030278
15. Dyachkova I. G. The formation of damage layers in silicon crystals implanted with protons. Thesis of Cand. Sci. (Phys.-Math.). Moscow, 2004. 172 p. (In Russ.)
16. Sorokin K. V. Research and development of methods of surface protection of silicon photodiodes using ion implantation. Thesis of Cand. Sci. (Eng.). Moscow, 2000. 145 p. (In Russ.)
17. Aleksandrov P. A., Baranova E. K., Baranova I. V., Budaragin V. V., Litvinov V. L. The effect of annealing temperature on the output of implanted hydrogen blisters in silicon. *XII Mezhdunarodnoye soveshchanie «Radiatsionnaya fizika tverdogo tela» = XII International Conference «Radiation physics of solids»*. Moscow: NII PMT MGIEEM (TU), 2002, pp. 149—160. (In Russ.)
18. Burenkov A. F., Komarov F. F., Kumakhov M. A., Temkin M. M. *Tablitsy parametrov prostranstvennogo raspredeleniya ionno-implantirovannykh primesei* [Tables of parameters of the spatial distribution of ion-implanted impurities]. Minsk: BGU, 1980. 352 p. (In Russ.)
19. Posselt M. Crystal-TRIM and its application to investigations on channeling effects during ion implantation. *Rad. Eff. Defects in Solids*, 1994, no. 1, pp. 87—119. DOI: 10.1080/10420159408219774
20. Afanas'ev A. M., Aleksandrov P. A., Imamov R. M. *Rentgenodifraktsionnaya diagnostika submikronnykh sloev* [X-ray diffraction diagnostics of submicron layers]. Moscow: Nauka, 1989. 152 p. (In Russ.)
21. Pinsker Z. G. *Dinamicheskoe rasseyaniye rentgenovskikh luchej v ideal'nykh kristallakh* [Dynamical scattering of x-rays in perfect crystals]. Moscow: Nauka, 1974. 368 p. (In Russ.)
22. Bowen D. K., Tanner B. K. *Vysokorazreshayushchaya rentgenovskaya diffraktometriya i topografiya* [High resolution x-ray diffractometry and topography]. St. Petersburg: Nauka, 2002. 274 p. (In Russ.)
23. Vavilov V. S., Kiselev V. F., Mukashev B. N. *Defekty v kremnii i na ego poverkhnosti* [Defects in silicon and on its surface]. Moscow: Nauka, 1990. 216 p. (In Russ.)
24. Grekhov I. V., Kostina L. S., Lomazov V. N., Yusupova S. A., Belyakova E. I. Formation of distribution profiles of small donors during proton irradiation of silicon. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Tech. Phys. Lett.*, 2014, vol. 40, no. 23, pp. 67—73. (In Russ.)
25. Emtsev V. V., Ivanov A. M., Lebedev A. A., Oganesyan G. A., Strokan N. B., Kozlovskii V. V. Comparative study of changes in electrical properties of silicon and silicon carbide upon proton irradiation. *Semiconductors*, 2010, vol. 44, no. 5, pp. 678—684. DOI: 10.1134/S1063782610050234

## Information about authors:

**Victor E. Asadchikov**<sup>1</sup>: Dr. Sci. (Phys.-Math.), Chief researcher, Head of Laboratory, Professor (asad@crys.ras.ru); **Irina G. Dyachkova**<sup>1,§</sup>: Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher (sig74@mail.ru); **Denis A. Zolotov**<sup>1</sup>: Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher (zolotovden@crys.ras.ru); **Yuri S. Krivonosov**<sup>1</sup>: Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher (Yuri.S.Krivonosov@yandex.ru); **Vladimir T. Bublik**<sup>2</sup>: Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor (bublik\_vt@rambler.ru); **Alexander I. Shikhov**<sup>3</sup>: Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor (ashikhov@hse.ru)

§ Corresponding author

**Acknowledgements.** The authors of the article are grateful to Senior Researcher Nikolai V. Kuznetsov, Research Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, for irradiating samples at the KG-500 accelerator.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education as part of the work on the State assignment of the FSRC «Crystallography and Photonics» RAS.

Received December 11, 2018