

АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 621.315.392

ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ, ОБЛУЧЕННЫХ ПРОТОНАМИ

© 2013 г. И. С. Смирнов, И. Г. Дьячкова, Е. Г. Новоселова,
Московский институт электроники и математики НИУ ВШЭ

Исследован процесс трансформации радиационных дефектов, формируемых имплантацией протонов в кристаллы кремния n -типа проводимости с удельным сопротивлением $100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Измерения проведены методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Показано, что последовательная имплантация протонов с энергией $100 + 200 + 300 \text{ кэВ}$ и флюенсом $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ приводит к образованию нарушенного слоя толщиной $2,4 \text{ мкм}$ с увеличенным параметром кристаллической решетки, который формируется одновременно присутствующими комплексами радиационных дефектов вакансионного и междоузельного типов. Установлено, что в результате отжига облученных кристаллов в вакууме при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит укрупнение радиационных дефектов обоих типов при одновременном уменьшении их количества. После отжига при температуре $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ преобладают дефекты междоузельного типа. На каждой стадии трансформации дефектов оценена их мощность.

Ключевые слова: кремний, имплантация протонов, термообработка, высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия.

Введение

Радиационное модифицирование полупроводников осуществляются путем контролируемого введения собственных структурных и примесных дефектов. Традиционно легирование радиационными дефектами является эффективным для управления временем жизни неравновесных носителей заряда в локальных областях приборов на основе кремния, а также для реализации механизмов обратимого лавинного пробоя через уровни радиационных дефектов [1]. Требуемых характеристик нарушенных слоев обычно достигают с помощью постимплантационной термообработки. В последнее время появились новые направления использования протонного облучения в кремниевой технологии. Так, в работе [2] показана возможность создания тонких диэлектрических слоев в поверхностных областях пластин кремния с помощью облучения низкоэнергетическими протонами. Авторами работы [3] установлен заметный рост фотолуминесценции в кремнии, облученном протонами, который связывают с формированием особых стержне-

образных комплексов радиационных дефектов междоузельной природы. При этом следует отметить, что большинство ранее выполненных исследований направлено на изучение электрофизических и оптических свойств материалов, а структурным характеристикам дефектов посвящено гораздо меньшее количество публикаций. Возможность наблюдать комплексы радиационных микродефектов обеспечивают методы трансмиссионной электронной микроскопии, однако определение их интегральных характеристик и концентрации может быть проведено только методами высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии [4]. Цель работы — изучение природы структурных дефектов, возникающих при облучении кристаллов кремния протонами средних энергий (сотни кэВ), и определение их характеристик на разных стадиях термической обработки методом трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии (ТРД).

Экспериментальная часть

В работе исследовали выращенные методом Чохральского в

виде слитков диаметром 40 мм кристаллы кремния *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением 100 Ом·см. Образцы для исследований размером 20 × 20 × 2 мм³ вырезали перпендикулярно к направлению [111]. Подготовку поверхности рабочей грани заканчивали химико-динамической полировкой. Кристаллы были последовательно имплантированы по всей поверхности протонами с энергиями *E* = 100, 200 и 300 кэВ и дозой *D* = 2 · 10¹⁶ см⁻² и подвергнуты термической обработке в вакууме при температуре 600 и 1100 °С в течение 2 ч.

Съемку образцов методом рентгеновской дифрактометрии в трехкристальной схеме осуществляли по стандартной методике [4] путем измерения интенсивности рассеяния в обратном пространстве вдоль составляющих *q_z* и *q_x*, параллельных и перпендикулярных соответствующему вектору обратной решетки. Для исключения вклада от динамического пика измерения проводили с фиксированной угловой отстройкой *q_x* = +30", превышающей ширину главного пика в сечениях *q_z* = const. Дополнительные сечения окрестностей узла обратной решетки сни-

мали вращением анализатора при углах отклонения образца от точного брэгговского положения, соответствующих положениям пиков интенсивности рассеяния от имплантированных слоев. Для всех образцов измерения проводили при следующих параметрах: съемка вдоль *q_x* — максимальный угол отворота образца 200", шаг отворота образца 1"; съемка вдоль *q_z* — максимальный угол отворота анализатора 300", шаг отворота анализатора 2—10". В этих условиях площадка, зондируемая рентгеновским пучком, находилась в пределах 5 × 0,5 мм². Время набора импульсов выбирали, исходя из условия, чтобы в каждой точке регистрировалось *N* ≥ 1000 имп., при этом относительная погрешность измерений, равная 1/√*N*, не превышала 3%.

Все спектры состоят из трех пиков, которые, согласно сложившейся терминологии, называют главным, диффузным и псевдопиками. Угловые положения пиков определяются величиной угла отклонения образца от брэгговского положения *α*. Главный пик связан с центральной частью пучка, отраженной монохроматором, и «хвостами» собственной кривой отражения образца. В нем содержится информация о структуре исследуемого монокристалла. Если образец является совершенным монокристаллом, интенсивности главного и псевдопика соизмеримы (рис. 1). В случае, если поверхностный слой кристалла имеет измененный период решетки по отношению к совершенной матрице, соотношение интенсивностей главного и псевдопиков меняется (рис. 2).

Различного рода дефекты вызывают появление на ТРД-спектрах диффузных максимумов. Их интенсивность, угловое положение, форма целиком определяются сортом дефектов. Так, если дефекты представлены кластерами сферической формы, распределенными статистически, то диффузное рассеяние будет сосредоточено в пике, положение которого определяется формулой [4]

$$\theta_k = 2\alpha \sin^2 \theta_B, \quad (1)$$

где *θ_k* — угловое положение максимума пика диффузного рассеяния; *θ_B* — угол Вульфа-Брэгга для данного отражения; *α* — угол отворота образца от точного брэгговского положения.

Как показано в работе [5], интенсивность асимптотического диффузного рассеяния, обусловленная присутствием дефектов, зависит от их концентрации и мощности:

$$I_{\text{dif}(q)} = N_d |f|^2 \frac{C\mathbf{H}}{V^2 q^2} \psi(m, n), \quad (2)$$

где *N_d* — общее число рассеивающих центров; *f* — структурная амплитуда; *H* — вектор дифракции; *q* = *H* - *G* (*G* — ближайший к *H* вектор обратной решетки); *ψ* — функция, зависящая от угла между *q* и *H*; *m, n* — орты *q* и *H* соответственно; *V* — объем элементарной ячейки; *C* — мощность дефекта, кото-

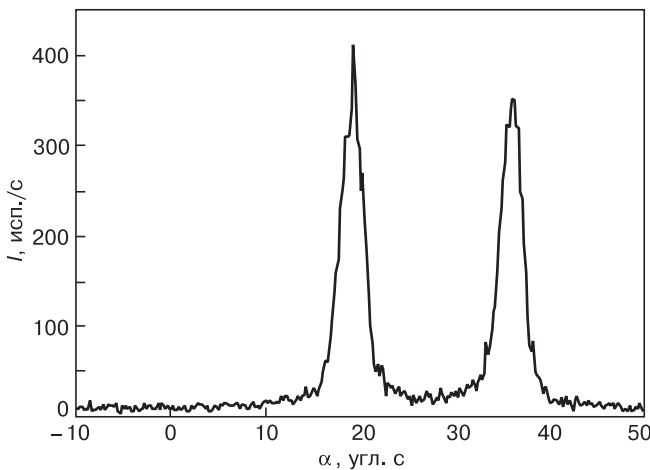


Рис. 1. Кривая ТРД от исходного кристалла кремния (*α* = +18")

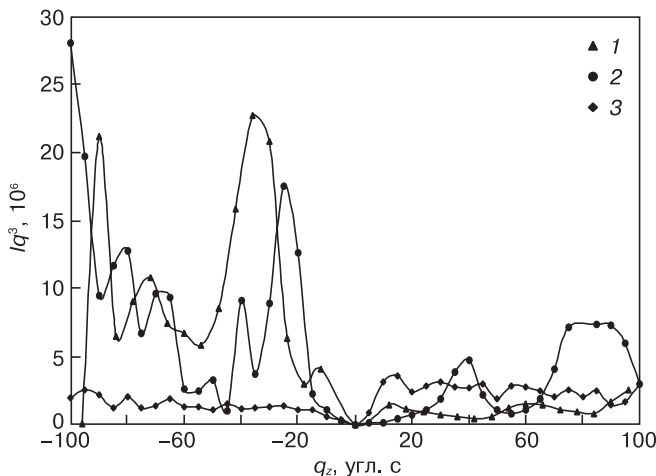


Рис. 2. Угловые зависимости интенсивности диффузного рассеяния вдоль направления *q_z* = (Δθ cos θ_B)/λ для кристаллов Si, облученных протонами с энергией *E* = 100 + 200 + 300 кэВ и дозой *D* = 2 · 10¹⁶ см⁻²: 1 — после облучения *D* = 2 · 10¹⁶ см⁻²; 2, 3 — после облучения и отжига при *T* = 600 и 1100 °С соответственно

рая характеризует вызываемое дефектом изменение объема кристалла и для конкретного типа микродефекта может быть выражена через его параметры. Например, для дислокационных петель с вектором Бюргерса \mathbf{b} и радиусом R_0 $C = \pi \mathbf{b} R_0^2$.

Результаты и их обсуждение

Была исследована зависимость интенсивности главного пика от угла поворота образца α (рис. 3). Наблюдаемое периодическое изменение интенсивности обусловлено наличием слоя с увеличенным периодом решетки. Интерференция лучей, рассеянных этим слоем и совершенной частью кристалла, создает систему периодических осцилляций, аналогичных полосам «равной толщины» в оптике видимого диапазона. По периоду этих осцилляций можно определить толщину нарушенного слоя t :

$$t = \frac{\lambda}{2\Delta\theta \cos\theta}, \quad (3)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения; θ_B — угол Брэгга для системы отражающих плоскостей; $\Delta\theta$ — расстояние между двумя соседними максимумами осцилляций.

Для образца, подвергнутого последовательной имплантации протонами с энергией $E_p = 100 + 200 + 300$ кэВ, эта толщина составила $L_{nc} = 2,4$ мкм. Это значение хорошо коррелирует с ранее сделанными оценками [6] и свидетельствует о том, что такая многоступенчатая имплантация позволяет формировать толстые нарушенные слои с достаточно однородным распределением радиационных дефектов и вызванных ими деформаций. Наличие такого слоя позволило провести измерения интенсивности диффузного рассеяния, связанного с дефектами.

Зафиксированные в экспериментах авторов пики диффузного рассеяния в большинстве случаев не подчиняются зависимости (1), что свидетельствует об их более сложном строении или об упорядоченном расположении анизотропных кластеров радиационных дефектов.

Для определения количественных характеристик дефектов были построены зависимости интенсивности диффузного рассеяния от знака и величины q_z — составляющей вектора рассеяния (рис. 4).

Из рис. 4 следует, что во всех изученных случаях в образцах присутствуют дефекты с противоположным знаком дилатации (вакансионного и междоузельного типа). Область отрицательных q_z соответствует рассеянию дефектами вакансионного типа, а область положительных q_z — междоузельного. Непосредственно после облучения преобладающей является интенсивность диффузного рассеяния на дефектах вакансионного типа. Если считать, что количество введенных облучением междоузельных и вакансий одинаково, то это может быть связано с очень малой мощностью дефектов междоузельного ти-

па. Можно предположить, что это мелкие кластеры междоузельных атомов. В этом состоянии образца менее подвижные вакансионные дефекты сосредоточены в области формирования каскада смещений. Концентрация таких областей значительно меньше, однако они обладают большей мощностью, что обуславливает высокую интенсивность диффузного рассеяния в области отрицательных q_z . Это обстоятельство позволяет выделить на зависимости $Iq^3(-q_z)$ серию осцилляций. В соответствии с теорией, развитой в работе [7], появление таких осцилляций связано с интерференцией лучей, диффузно-рассеянных на дефектах характерного размера. Период этих осцилляций определяет мощность дефектов:

$$C = \frac{1}{H(q_2^{2/3} - q_1^{2/3})^3}, \quad (4)$$

где $q_i, i = 1, 2$ — координаты двух соседних максимумов на графике $Iq^3 = f(q)$.

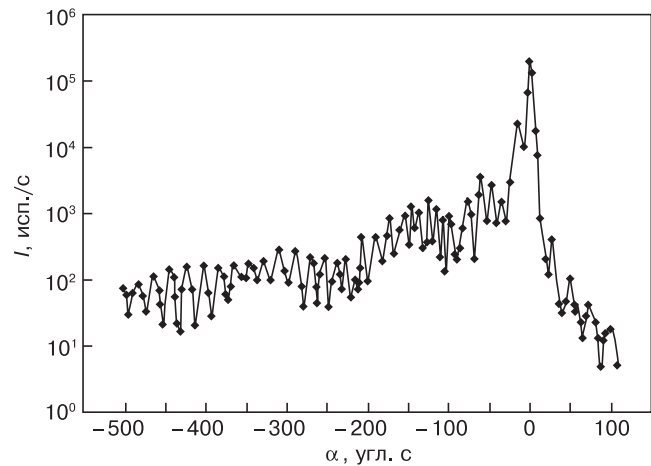


Рис. 3. Экспериментально измеренная зависимость интенсивности главного пика вдоль направления q_z в окрестности узла $[[333]]$ обратной решетки для кристалла кремния, облученного протонами с энергией $E_p = 100 + 200 + 300$ кэВ и дозой $D = 2 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$

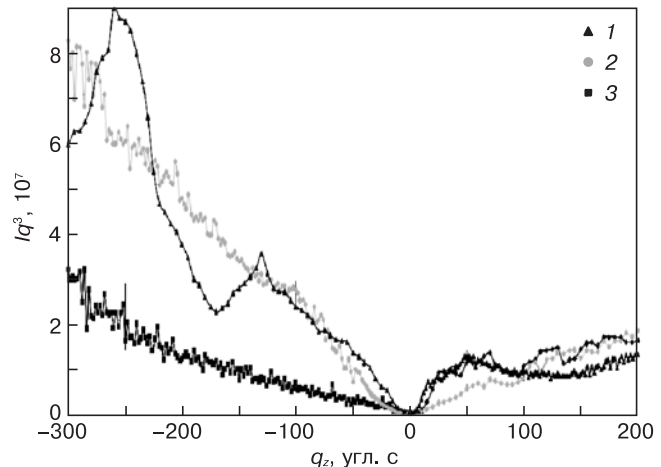


Рис. 4. Угловая зависимость интенсивности диффузного рассеяния в окрестности узла обратной решетки $[[111]]$ вдоль направления $q_z = (\Delta\theta \cos\theta_B)/\lambda$ для кристаллов Si, облученных протонами с энергией $E = 100 + 200 + 300$ кэВ и $D = 2 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$: 1 — сразу после облучения; 2, 3 — после облучения и отжига при $T = 600$ и 1100 °C соответственно

Для кривой (1) на рис. 4 это соответствует мощности $3 \cdot 10^{-5}$ мкм³.

Кривая (2) на рис. 4 относится к тому же образцу, подвергнутому отжигу при температуре 600 °С. Очевидно, что в результате отжига происходит перераспределение интенсивности диффузного рассеяния в областях q_z разных знаков. Общая интенсивность, связанная с дефектами вакансионного типа, уменьшилась и выросла интенсивность диффузного рассеяния на дефектах междоузельного типа. Уменьшение интенсивности диффузного рассеяния связано с исчезновением определенной доли дефектов в результате отжига и одновременным изменением их размеров, а может быть и формы. Так, для дефектов вакансионного типа мощность, оцениваемая из периода осцилляций интенсивности диффузного рассеяния, увеличилась до значения $8 \cdot 10^{-3}$ мкм³. Интенсивность диффузного рассеяния для дефектов междоузельного типа возросла вследствие увеличения их мощности. На зависимости $Iq^3(+q_z)$ появились три осцилляции, период которых отвечает мощности $7 \cdot 10^{-4}$ мкм³. Для оценки геометрических размеров дефектов преобладающего типа необходимы дополнительные данные об их природе. По-видимому, такие данные можно получить с помощью электронной микроскопии высокого разрешения.

При повышении температуры отжига до 1100 °С (см. рис. 4, кривая 3) интенсивность диффузного рассеяния на вакансионных дефектах резко падает, а период осцилляций уменьшается, отражая дальнейшее увеличение мощности этих дефектов при снижении их концентрации. Интенсивность диффузного рассеяния на междоузельных дефектах изменяется слабо. По сравнению с исходным состоянием рассеяние на этом типе дефектов начинает превалировать. Мощность дефектов этого типа растет, достигая значения $6 \cdot 10^{-3}$ мкм³. Известно [8], что в имплантированных кристаллах кремния в результате отжига формируются дислокационные петли междоузельного типа. Очевидно, что наблюдаемые изменения интенсивности диффузного рассеяния в области $+q_z$ связаны с процессами роста таких петель.

Заключение

Методом ТРД показано, что в результате последовательного облучения протонами с энергией

$E = 100 + 200 + 300$ кэВ и дозой $D = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻² в исследованных кристаллах кремния формируется слой с увеличенным параметром кристаллической решетки, толщина которого составляет 2,4 мкм.

На основе анализа угловых зависимостей интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей показано, что после облучения в кристалле одновременно присутствуют комплексы радиационных дефектов вакансионного и междоузельного типов. Мощность преобладающих вакансионных дефектов составила $3 \cdot 10^{-5}$ мкм³.

Установлено, что в результате отжига облученных кристаллов в вакууме при температуре 600 °С происходит трансформация радиационных дефектов. Мощность вакансионных дефектов увеличивается до $8 \cdot 10^{-3}$ мкм³, а междоузельных — до $7 \cdot 10^{-4}$ мкм³.

В результате отжига облученных кристаллов при температуре 1100 °С преобладающими становятся дефекты междоузельного типа, мощность которых достигает $6 \cdot 10^{-3}$ мкм³. Предположительно, такими дефектами являются дислокационные петли.

Библиографический список

1. **Kozlovskii, V. V.** Modificirovanie poluprovodnikov puchkami protonov / V. V. Kozlovskii. — S.—Pb. : Nauka, 2003. — 268 s.
2. **Zinchuk, O.** Formation of insulating oxygen containing layer on the silicon wafer surface using low-temperature hydrogenation / O. Zinchuk, N. Drozdov, A. Fedotov, A. Mazanik, A. Saad, S. Kobeleva, A. Patryn, V. Pilipenko, A. Pushkarchuk // J. Mater. Sci.: Mater. in Electronics — 2008. — V. 19. — P. S273—S276.
3. **Gerasimenko, N. N.** Radiation defects as nanocrystals in bulk crystalline silicon / N. N. Gerasimenko, V. V. Kozlovskii, A. N. Mikhailov // Book of abs. 25-th Internat. Conf. on Defects in Semiconductors. — 2009. — P. 250—251.
4. **Bouen, D. K.** Vysokorazreshayushaya rentgenovskaya diffraktometriya i topografiya / D. K. Bouen, B. K. Tanner. — S.—Pb. : Nauka, 2002. — 274 p.
5. **Larson, B. C.** X-ray diffuse scattering near bragg reflections for the study of clustered defects in crystalline materials / B. C. Larson — Diffuse scattering and the fundamental properties of materials. — N.-Y. (NY) : Momentum Press, 2009.
6. **Astahov, V. P.** Sozdanie narushennykh sloev v kremnii dlya upravleniya karakteristikami $p-i-n$ -fotodiodov / V. P. Astahov, N. V. Kuznetsov, I. G. Saharova, I. S. Smirnov, G. G. Solov'ev, K. V. Sorokin // Izv. vuzov. Materialy elektron. tehniki — 2001. — N 1. — P. 16—19.
7. **Lomov, A. A.** Asimtoticheskoe diffuznoe rasseyanie rentgenovskih luchei v monokristallah GaAs, legirovannykh kremniem / A. A. Lomov, V. A. Bushuev, R. M. Imamov, K. Bokki, P. Francozi // Kristallografiya. — 1999 — T. 44, N 4. — P. 674—683.
8. **Pan, G. Z.** Silicon light emissions from boron implant-induced defect engineering / G. Z. Pan, R. P. Ostroumov, L. P. Ren, Y. G. Lian, K. L. Wang // J. Non-Crystalline Solids. — 2006. — V. 352. — P. 2506—2509.

Исследование осуществлено в рамках программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2012 г.

Алфавитный список авторов статей

Cröll Arne — Prof. Dr., Director of Institute of Geosciences of Albert-Ludwigs-Universität, Hermann-Herder-Str. 5, D-79104 Freiburg, Germany.

Аветисов Игорь Христофорович — доктор хим. наук, профессор, кафедра химии и технологии кристаллов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

Аветисов Роман Игоревич — аспирант, кафедра химии и технологии кристаллов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

Аккузина Алипа Александровна — аспирант, кафедра химии и технологии кристаллов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

Акчурин Рауф Хамзиневич — профессор, доктор техн. наук., заведующий кафедрой, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 119571, г. Москва, просп. Вернадского, д. 86, e-mail: akchurin@mitht.ru