

УДК 621.315.592 : 546.28'26 : 039.553

© 1990

КРАТКОВРЕМЕННЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ ОТЖИГ КАРБИДА КРЕМНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ Ga⁺

К. К. Бурдель, А. В. Суворов, Н. Г. Чеченин

Методом резерфордского обратного рассеяния и каналирования ионов He изучены процессы восстановления кристаллической структуры и перераспределения примесей при кратковременном термическом отжиге монокристаллического 6HSiC, имплантированного ионами Ga⁺ с энергией 40 и 90 кэВ. Показано, что кратковременный (~5 с) термический отжиг (1900—2200 К) приводит к полной рекристаллизации имплантированных слоев 6HSiC при дозах менее критических. В случае больших доз структурное совершенство слоев повышается по мере увеличения количества галлия, испаренного из слоя при отжиге. Предложено описывать наблюдаемые изменения в профилях распределения Ga при отжиге в рамках модели, учитывающей три процесса: сегрегацию Ga в аморфной фазе SiC при эпитаксиальной рекристаллизации, селективную диффузию Ga только в аморфном SiC, также испарение Ga с поверхности SiC. Проведены численные расчеты согласно предложенной модели отжига.

Восстановление кристаллической структуры SiC после ионной имплантации и поведение имплантированной примеси при отжиге в значительной степени определяют физические свойства формируемых данным методом слоев этого материала. В настоящее время имеется ряд публикаций по отжигу SiC, имплантированного ионами N⁺ [1, 2], Al⁺ [2-5], Cr⁺ [6], Ga⁺ [3, 7], Kr⁺ [8], In⁺ [9], Sb⁺ [1] и Tl⁺ [1]. Анализ этих работ позволяет выявить ряд проблем, характерных для термоотжига SiC. К ним следует отнести значительные стехиометрические нарушения, возникающие при ионной бомбардировке, наличие у SiC большого количества политипов, что делает возможным фазовые переходы между ними при температуре отжига. Наряду с этим необходимо отметить неполное восстановление кристаллической структуры (для доз, превышающих критическую дозу аморфизации) [7, 9], графитизацию поверхности при отжиге в вакууме [1, 10], перераспределение и эмиссию или испарение примеси в процессе отжига [7, 8].

В данной работе исследуется влияние кратковременного термоотжига на структуру разупорядоченных имплантацией ионов Ga⁺ (в широком интервале доз) слоев SiC, а также изучаются процессы перераспределения имплантированной примеси при отжиге (в силу перечисленных выше проблем кратковременный термоотжиг представляется перспективным с технологической точки зрения).

Образцы SiC политипа 6H имплантировали ионами Ga⁺ с энергиями 40 и 90 кэВ в диапазоне доз $\Phi = 5 \cdot 10^{13} - 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при комнатной температуре. Затем образцы отжигали в интервале температур $T_a = 1900 \div 2200 \text{ К}$ в течение 5 с. С целью предотвращения графитизации поверхности, вызванной испарением кремния, отжиг происходил в атмосфере Ar⁺ при давлении ~5 атм. Температуру отжига контролировали с помощью оптического пирометра.

Как неотожженные, так и отожженные образцы анализировали методом резерфордского обратного рассеяния и каналирования ионов (РОРКИ). Использовали пучок ионов He⁺ с энергией 1.5 МэВ.

Мы обнаружили, что степень восстановления кристаллической структуры образцов SiC после отжига зависит от дозы имплантации и температуры отжига. Если доза имплантации не превосходит критическую дозу аморфизации Φ_c (для обеих энергий имплантации $\Phi_c \sim 1.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), то в результате отжига происходит практически полная рекристаллизация разупорядоченного слоя (рис. 1). Если доза имплантации превышает Φ_c , то существует различие между отжигом слоев, имплантированных ионами Ga^+ с энергиями 40 и 90 кэВ. Это связано, очевидно, с различными толщинами разупорядоченных областей. Так, в случае 40 кэВ Ga^+ за время отжига происходит полное исчезновение аморфизированного слоя, остается лишь незначительное количество дефектов преимущественно точечного типа (рис. 2). Отжиг протекает эпитаксиальным образом. Для доз, больших 10^{16} см^{-2} , каче-

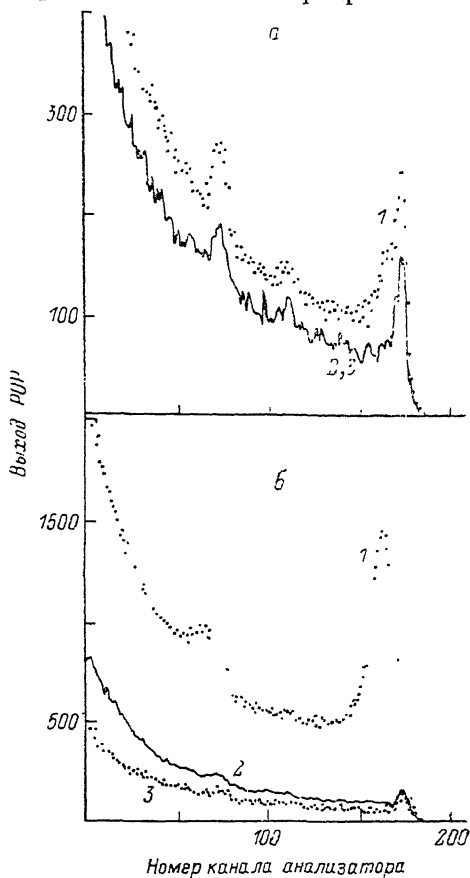


Рис. 1. Участки спектров POP, измеренных в режиме осевого каналирования, соответствующие рассеянию ионов He^+ на атомах Si и C, для образцов SiC, имплантированных ионами Ga^+ ($E_{\text{Ga}^+} = 40$ (а) и 90 кэВ (б), $\Phi = 5 \cdot 10^{13}$ (а) и $1.7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (б)), измеренные до (1) и после (2) отжига.

3 — неимплантированный SiC.

ство рекристаллизованного слоя ухудшается, в нем обнаруживается значительное количество дефектов протяженного типа [7].

В случае имплантации ионов Ga^+ с $E = 90$ кэВ отжиг при $\Phi > \Phi_c$ приводит к уменьшению толщины разупорядоченного слоя (рис. 3, а). В ряде случаев при повышенной температуре отжига удается добиться рекристаллизации аморфной области, хотя поверхностный слой образца остается в существенной степени дефектным (см. рис. 3, б, а также данные [7]).

Как уже отмечалось [7], восстановление кристаллической структуры SiC, имплантированного ионами Ga^+ с $\Phi \sim 10^{16} \text{ см}^{-2}$, сопровождается

Остаточное содержание и замещающая фракция атомов Ga, измеренные после отжига в имплантированных образцах SiC

40 кэВ Ga^+			90 кэВ Ga^+		
$\Phi, \text{ см}^{-2}$	Y_{Ga}	$i_s, \%$	$\Phi, \text{ см}^{-2}$	Y_{Ga}	$i_s, \%$
$2.13 \cdot 10^{14}$	1.0	43	$7.08 \cdot 10^{14}$	0.65	41
$1.14 \cdot 10^{15}$	0.21	68	$1.47 \cdot 10^{15}$	0.52	0
$4.4 \cdot 10^{16}$	0.086	0	$1.4 \cdot 10^{16}$	0.3	0
			$1.6 \cdot 10^{16}$	0.065	21
			$5.8 \cdot 10^{16}$	0.13	0

интенсивным испарением атомов Ga из образца. При $\Phi < \Phi_c$ принципиальные ограничения метода РОРКИ не позволяют сделать определенные выводы об изменении профиля распределения Ga после отжига, поэтому в данной работе мы будем рассматривать область доз, больших Φ_c .

Так, в случае 40 кэВ Ga⁺ заметное испарение примеси из образцов наблюдается для $\Phi \geq 1 \cdot 10^{15}$ см⁻² (см. таблицу, где величина $Y_{Ga} = (Nt)_{Ga}^{РОР} / (Nt)_{Ga}$ характеризует остаточное содержание Ga после отжига). Для $\Phi \geq 1 \cdot 10^{16}$ см⁻² испаряется более 90 % имплантированного Ga. При $E_{Ga^+} = 90$ кэВ испарение Ga происходит начиная с $\Phi \sim 7 \cdot 10^{14}$ см⁻² и возрастает с увеличением дозы имплантации (см. таблицу), а также с улучшением качества рекристаллизованного слоя.

Для осевого направления $\langle 0001 \rangle$ определялась интегральная замещающая фракция $f_s = (1 - \chi_{Ga}) / (1 - \chi_{Si})$, где χ_{Ga} , χ_{Si} — нормированные на слу-

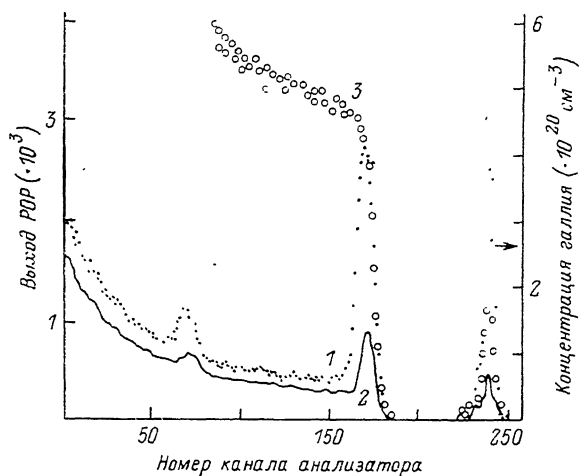


Рис. 2. Спектры РОР для образца SiC, имплантированного ионами Ga⁺ ($E_{Ga^+} = 40$ кэВ, $\Phi = 1.1 \cdot 10^{15}$ см⁻²) до (1) и после (2, 3) отжига.

1, 2 — измерения в режиме осевого каналирования, 3 — при случайном падении анализирующего пучка.

чайные спектры выходы РОР, измеренные в режиме каналирования в области Ga-пика (интеграл по пику) и от Si-подрешетки соответственно. Оказалось, что для обеих энергий имплантации (см. таблицу) f_s имеет тенденцию к уменьшению с ростом дозы. Отметим также, что в рекристаллизованных слоях замещающая фракция существенно превышает указанные в таблице значения и доходит до 70—80 %.

Как видно из представленных здесь результатов и данных [7], в процессе отжига ($\Phi > \Phi_c$), несмотря на значительные потери Ga, не происходит заметной его диффузии в глубь образца, а также уширения профиля распределения Ga, что обычно характерно для процессов диффузии имплантированной примеси [11].

Для объяснения результатов экспериментов необходимо, на наш взгляд, рассмотреть по крайней мере три процесса, протекающих при отжиге: движение границы раздела кристалл—аморфная (дефектная) зона к поверхности, диффузия примеси и ее испарение.

В обзоре [12] указан предел равновесной растворимости галлия в карбиде кремния при 2600 К, равный $N_s = 2.0 \cdot 10^{19}$ атом·см⁻³. В наших же экспериментах после рекристаллизации имплантированного слоя достигалась концентрация междоузельного галлия $\sim (7 \div 9) \cdot 10^{19}$ атом·см⁻³ (эта величина, очевидно [13], зависит от качества рекристаллизованного слоя, возрастая с увеличением степени дефектности). Значения, полученные в экспериментах, мы в дальнейшем (при численном моделировании) использовали в качестве N_s .

Уместно предположить, что в аморфном SiC предел растворимости может быть существенно большим. Поэтому в полной аналогии с лазерным отжигом [14] при движении границы раздела кристалл—аморфная зона к поверхности происходит сегрегация примеси в аморфную фазу (конечно же, если концентрация Ga превосходит N_c). Похожее явление наблюдалось в [15], где при изучении процесса диффузии ряда примесей в аморфизированном с помощью ионной имплантации кремнии (α -Si) происходило «отражение» примеси от границы аморфная зона—кристалл и тем самым

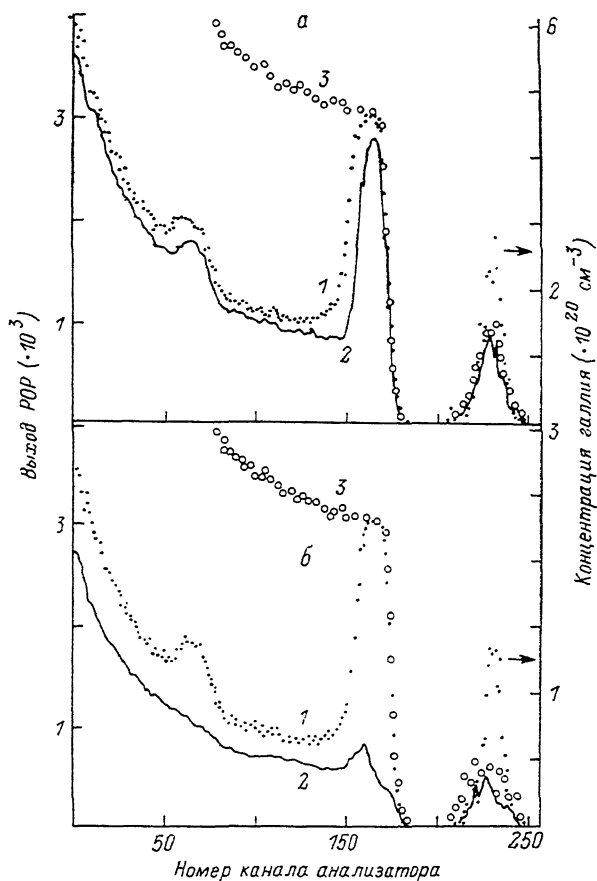


Рис. 3. Спектры POR для образцов SiC, имплантированных ионами Ga^+ с $E_{\text{Ga}^+} = 90$ кэВ ($\Phi = 1.5 \cdot 10^{15}$ (а) и $7.1 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$ (б)) до (1) и после (2, 3) отжига.

Обозначения те же, что и на рис. 2.

выравнивание концентрации примеси вдоль аморфной области. Авторы [15] также обнаружили значительное увеличение коэффициента диффузии в α -Si для таких медленных диффузантов в кристаллическом Si, как As, In, Sb и Bi, начиная с концентраций примеси, превышающих 1 ат.%. Уместно предположить, что аналогичные эффекты могут объяснить поведение имплантированного Ga в SiC при отжиге.

Таким образом, для небольших доз имплантации (когда максимальная концентрация Ga не превосходит N_c) коэффициент диффузии мал ($< 10^{-13}$ см 2 /с) и не зависит от того, в каком состоянии (аморфном или кристаллическом) находится SiC. Поэтому в процессе отжига не происходит заметного испарения примеси из SiC, так как Ga просто не успевает подойти к поверхности образца.

Для случая больших доз нами было выполнено численное моделирование процессов, рассмотренных выше. Были приняты следующие допущения

ния. Профиль распределения имплантированной примеси предполагался гауссовым. Граница раздела кристалл—аморфная зона предполагалась резкой, без переходного слоя. Коэффициент диффузии Ga в SiC варьировался в пределах $D=1 \cdot 10^{-12} \div 1.5 \cdot 10^{-11}$ см²/с (в зависимости от дозы (увеличивался с ростом дозы, но был постоянен во всей аморфной зоне). В рекристаллизованной области диффузией пренебрегали. Скорость испарения для всех доз предполагали равной $V_e \sim 3 \cdot 10^{15}$ атом·см⁻²·с⁻¹ (оценивали на основании данных по испарению Ga при больших дозах). Для остальных величин (толщины аморфизованной области z_a , скорости движения границы раздела) использовались экспериментальные данные при конкретных дозах и энергии ионов Ga⁺. Методом конечных разностей численным образом решалось стандартное диффузионное уравнение

$$\partial C / \partial t = D (\partial^2 C / \partial z^2), \quad (1)$$

где C — концентрация Ga. Рассмотрение проводилось на отрезке глубин $0-z_0$ ($z_0 > z_a$). Шаги разбиения по глубине Δz и по времени Δt были связаны следующим соотношением:

$$(\Delta z)^2 / 2\Delta t > D. \quad (2)$$

Для первого, поверхностного, слоя уравнение (1) вместе с граничными условиями записывалось в виде

$$C_1(t + \Delta t) = C_1(t) + D(C_2(t) - C_1(t)) \frac{\Delta t}{(\Delta z)^2} - V_e \frac{\Delta t}{\Delta z}. \quad (3)$$

Если положение фронта рекристаллизации в момент времени t соответствовало i -му слою и $C_{i+1}(t) > N_s$, то выполнялись следующие условия:

$$C_{i+1}(t + \Delta t) = N_s, \\ C_i(t + \Delta t) = C_i(t) + (C_{i+1}(t) - N_s) + D(C_{i-1}(t) - C_i(t)) (\Delta t / (\Delta z)^2). \quad (4)$$

В рамках предложенной модели удалось удовлетворительно описать данные по количеству испаренного Ga, варьируя только коэффициент диффузии, а также получить качественное согласие между экспериментальными и теоретическими профилями Ga после отжига (рис. 3, а и 4). Видно, однако, что в отличие от экспериментальных данных моделирование дает существенную диффузию в глубь образца. Это связано с тем, что, как показано в [16], толщина аморфизованного слоя значительно превосходит глубину залегания основного количества имплантированного Ga. По всей вероятности, указанного расхождения с экспериментом можно избежать, если отказаться от постоянства коэффициента диффузии по толщине аморфного материала, т. е. более тщательно учесть его концентрационную зависимость.

Список литературы

- [1] Hart R. R., Dunlap H. L., Marsh O. J. // Rad. Eff. 1971. V. 9. N 3—4. P. 261—266.
- [2] Spitznagel J. A., Wood S., Choyke W. J. e. a. // Nucl. Instr. and Meth. 1986. V. B16. N 2—3. P. 237—243.
- [3] Гусев В. М., Демаков К. Д., Косаганов Н. Г., Рейфман М. Б., Столярова В. Г. // ФТП. 1975. Т. 9. № 7. С. 1238—1242.
- [4] Гудков В. А., Крысов Г. А., Макаров В. В. // ФТП. 1984. Т. 8. № 6. С. 1098—1100.
- [5] Addamiano A., Anderson G. W., Comas J., Hughes H. L., Lucke W. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. N 10. P. 1355—1362.

- [6] Bohn H. G., Williams J. M., McHargue C. J., Begun G. M. // *J. Mater. Res.* 1987. V. 2. N 1. P. 107—116.
- [7] Бурдель К. К., Варанкин П. В., Макаров В. Н., Суворов А. В., Чеченин Н. Г. // *ФТТ.* 1988. Т. 30. № 2. С. 629—632.
- [8] Matzke H., Koniger M. // *Phys. St. Sol. (a).* 1970. V. 1. N 3. P. 469—478.
- [9] Hart R. R., Dunlap H. L., Marsh O. J. // *Proc. 2nd Int. Conf. on Ion Implant. in Semiconductors.* Garmish—Patenkirchen, FRG, 1971. P. 134—140.
- [10] Adachi S., Mohri M., Yamashina T. // *Surf. Sci.* 1985. V. 161. N 3. P. 479—490.
- [11] Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. М.: Наука, 1983. 360 с.
- [12] Карбид кремния как материал современной оптоэлектроники и полупроводниковой техники. М.: Экос, 1984. 133 с.
- [13] Атомная диффузия в полупроводниках / Под ред. Д. Шоу. М.: Мир, 1975. 684 с.
- [14] Двореченский А. В., Качурин Г. А., Нидаев Е. В., Смирнов Л. С. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. М.: Наука, 1982. 208 с.
- [15] Elliman R. G., Gibson J. M., Jacobson D. C., Poate J. M., Williams J. S. // *Appl. Phys. Lett.* 1985. V. 46. N 5. P. 478—480.
- [16] Tulinov A. F., Chechenin N. G., Bourdelle K. K., Makarov V. N., Suvorov A. V. // *Nucl. Instr. and Meth.* 1988. V. B33. N 1—4. P. 788—791.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
1 ноября 1989 г.