

05;07;12

©1992 г.

РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ НАРУШЕННЫХ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

В.П.Марков, А.П.Петраков, Н.А.Тихонов, Д.Е.Четвериков

Экспериментально исследовано изменение структуры приповерхностной области монокристаллов кремния, облученных миллисекундным импульсом рубинового лазера, работающего в режиме свободной генерации. Измерения проводились с помощью двух- и трехкристальных рентгеновских дифрактометров. При импульсной лазерной обработке могут наблюдаться как генерация, так и отжиг дефектов. Рассмотрена зависимость дефектности структуры от энергии и количества импульсов. Зарегистрированы деформация решетки и дефекты типа микротрещин, кластеров и дислокационных петель.

Введение

Современные микроэлектронные приборы создаются на основе тонких кристаллических слоев, поэтому в настоящее время большое значение приобретают различные методы, позволяющие исследовать подобные объекты [1-3]. Дифракционное рассеяние рентгеновских лучей является эффективным неразрушающим методом изучения структуры приповерхностных слоев кристалла, а также различных искажений кристаллической решетки, вызванных наличием дефектов. Известно, что дефекты структуры приводят к изменению интенсивности когерентного (бragговского) рассеяния. Кроме того, при наличии дефектов в рассеянии присутствует также и некогерентная (диффузная) компонента [4], угловое распределение которой несет важную информацию о размере, концентрации и типе дефектов. Подобные рентгенодифракционные исследования осуществляются с использованием двух- и трехкристальных рентгеновских дифрактометров [5-8].

Импульсное лазерное облучение широко применяется для изменения структуры и свойств приповерхностных слоев полупроводниковых кристаллов [9-13]. При такой обработке возможен локальный нагрев поверхности кристалла и его плавление с последующей эпитаксиальной кристаллизацией, что приводит к образованию напряжений и дефектов.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование зависимости дефектности монокристаллических пластин кремния КДБ-

Методика эксперимента

Поверхности монокристаллических кремниевых пластин с ориентацией (111) подвергались как однократным, так и многократным импульсным лазерным облучениям. Облучение производилось лазером ГОР-100М, работающим в режиме свободной генерации. Длительность лазерного импульса ~ 500 мкс, длительность одного пичка ~ 1 мкс и интервалы между пичками $\sim 1-5$ мкс. Лазерный пучок падал нормально на участок поверхности пластины кремния, ограниченной маской с отверстием 0.5×0.5 см. Полная энергия в импульсе в экспериментах изменялась от 8 до 35 Дж. Градуировка лазера по энергиям импульса и измерение энергии производилось прибором ИМО-2 в той же геометрии. Точность определения энергии лазерного импульса контролировалась в каждой серии экспериментов. Многократное облучение, под которым понималось не однократное воздействие лазерными импульсами одного и того же участка образца, проводилось лазерными импульсами с энергией 25 Дж, а однократное — с энергиями 13.75, 22.50, 32.50 Дж.

Неоднородность облучения поверхности образца вследствие имеющейся модовой структуры в экспериментах была не столь существенной, так как рентгенодифракционные исследования проводились на небольших участках с достаточно однородным облучением, выбираемых визуально. Наряду с этим выполнялись эксперименты по облучению образцов через матовую пластинку, которая приводит к разрушению модовой структуры. Полученные экспериментальные результаты совпадали с аналогичными для облучений без пластинки.

Следует отметить, что многопичковое облучение для кристаллов кремния в пределах одного лазерного импульса не является в действительности многократным. Проведенные нами предварительные расчеты, исходя из теплофизических характеристик кремния в рамках моделей, предлагаемых в [14], показали, что в пределах межпичкового интервала не происходит существенного изменения температуры приповерхностного слоя толщиной несколько мкм.

Как до облучения, так и после каждого облучения поверхности снимались кривые дифракционного отражения (КДО) на двухкристальном рентгеновском дифрактометре в бездисперсионной геометрии ($n, -n$) и трехкристальном дифрактометре на базе ДРОН-УМ1 с K_α -излучением Си в геометрии ($n, -n, n$). В качестве монохроматора и анализатора использовались совершенные монокристаллы кремния (111). Полуширины двухкристальных КДО исследуемых кристаллов соответствовали полуширинам совершенных кристаллов ($8'-10''$). Для регистрации рентгеновского излучения применялся детектор БДС-6. Последовательные расстояния между источником рентгеновского излучения, монохроматором, исследуемым кристаллом, анализатором и детектором равнялись соответственно 10, 30, 33 и 10 см. В двухкристальной схеме детектор устанавливался на расстоянии 28 см от исследуемого образца. Перед монохроматором и после него на расстояниях соответственно 6 и 10 см ставились вертикальные щели шириной по 0.05 мм. Для того чтобы рентгеновское излучение падало только на ту часть поверхности исследуемого кристалла, которая подвергалась лазерному воздействию, после монохроматора на расстоянии 10.5 см от него ставилась горизонтальная щель шириной

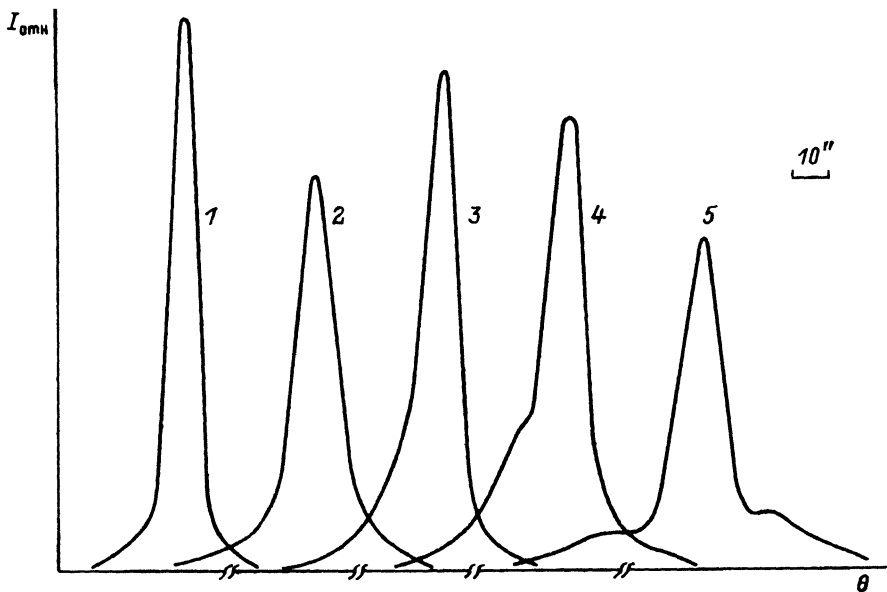


Рис. 1. Зависимость двухкристалльной КДО от количества облучений. 1 — КДО необлученного образца, 2 — после облучения, 3 — после второго, 4 — после третьего, 5 — после четвертого облучения.

4 мм. Трехкристалльные КДО снимались как в режиме вращения образца с фиксированным положением угла отворота анализатора от центра интерференционной области в интервале от $\varepsilon = -108''$ до $+108''$, так и в режиме отворота образца в том же интервале углов.

Рентгенодифрактометрические исследования поверхности при многократном облучении

В настоящей работе впервые исследовано влияние многократного импульсного лазерного облучения на структуру приповерхностного слоя кремния с помощью двух- и трехкристалльных дифрактометров. Зависимость двухкристалльных КДО от количества облучений для одной из серий измерений приведена на рис. 1. Полуширины КДО кристаллов до лазерного облучения, а также после первого, второго, третьего и четвертого облучений равнялись соответственно 9, 13, 11, 12 и 13 угл.с. Если пиковую интенсивность необлученного кристалла принять за единицу, то интенсивность после 1 — 4-го облучений равнялись 0.7, 0.9, 0.8 и 0.6 соответственно. Первое облучение приводило к уширению КДО и асимметричному искажению преимущественно со стороны больших углов, а также к значительному падению пиковой интенсивности. После второго облучения наблюдался обратный процесс, т.е. пиковая интенсивность возросла, а полуширина КДО уменьшилась. При этом, однако, стали появляться асимметричные искажения КДО со стороны меньших углов.

Третье облучение приводило вновь к некоторому уменьшению пиковой интенсивности и к еще большим асимметричным искажениям со стороны меньших углов. После четвертого облучения пиковая интенсив-

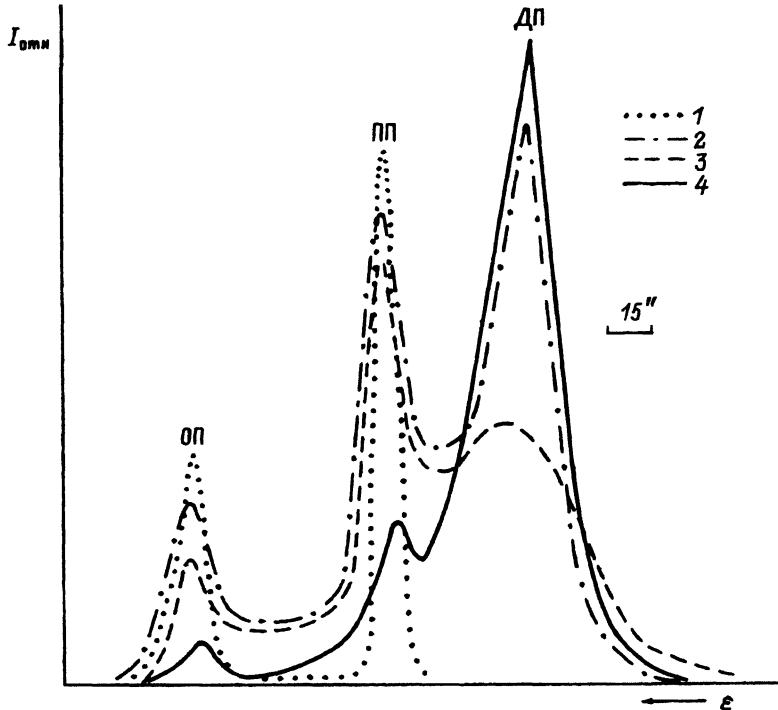


Рис. 2. Влияние количества лазерных облучений на трехкристалльные КДО в режиме вращения анализатора при фиксированном положении угла отворота образца $\omega = 72''$.

1 — КДО необлученного образца, 2 — после первого и второго облучений, 3 — после третьего, 4 — после четвертого; ОП — основной пик, ПП — псевдопик, ДП — диффузный пик.

ность снова уменьшилась, но уже более значительно, а с обеих сторон от брэгговского пика наблюдались широкие плавные пики, имеющие разную интенсивность и разные расстояния от брэгговского пика.

На рис. 2 представлены трехкристалльные КДО, полученные в режиме вращения анализатора с фиксированным положением угла отворота образца от центра интерференционной области на $\omega = 72''$. Первое облучение приводило к появлению довольно интенсивного диффузного пика (ДП). После второго облучения вид КДО практически не изменился. Третье облучение приводило к значительному уменьшению пиковой интенсивности ДП и основного пика (ОП). После четвертого облучения снова наблюдали резкое увеличение интенсивности ДП и уменьшение интенсивности ОП и псевдопика (ПП).

На рис. 3 приведена зависимость пиковой интенсивности ДП от угла отворота образца. Интенсивность ДП с увеличением угла отворота падает по закону $\ln I \sim \ln \omega^{-n}$, где показатель степени n после первого облучения при положительном отклонении образца $n = 1$, при отрицательном — $n \approx 1$; соответственно после второго $n \approx 1$ и $n \approx 1$; после третьего $n \approx 2$ и $n \approx 1$; после четвертого $n \approx 2$ и $n \approx 1$. Из рисунка видно, что показатель степени n почти во всех случаях близок к единице, исключение

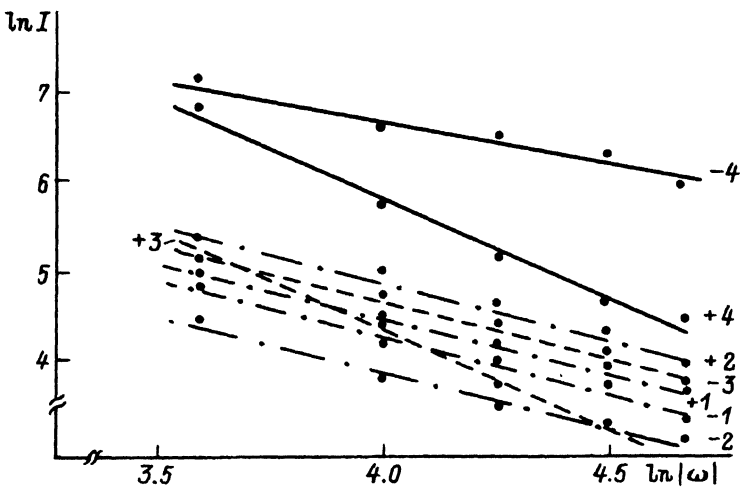


Рис. 3. Зависимость пиковой интенсивности диффузного пика от угла отворота образца на трехкристалльной КДО в режиме вращения анализатора. 1 — после первого облучения, 2 — после второго, 3 — после третьего, 4 — после четвертого; “плюс” соответствует увеличению угла падения рентгеновских лучей на образец; “минус” — уменьшению.

Зависимость полуширины трехкристалльной КДО от количества облучений и энергии

	Количество облучений с энергией 25 Дж					Энергия облучений, Дж			
	0	1	2	3	4	8.00	13.75	22.50	32.50
полуширина, угл.с.	7	10	9	10	13	9	9	10	24

Примечание. КДО получены в режиме вращения образца (ω) с нулевым отклонением анализатора от центра интерференционной области ($\omega = 0$).

составляют только положительные отвороты после третьего и четвертого облучений. Заслуживает внимания совпадение показателей степени после первых двух облучений, а также совпадения их после третьего облучения с соответствующими значениями n после четвертого облучения. Следует отметить несовпадение значений логарифмов интенсивности при отрицательных углах отворота с положительными для всех облучений.

Как отмечалось в предыдущем разделе, нами получены также и трехкристалльные КДО в режиме вращения образца с фиксированными углами ε отворота анализатора. Из таблицы видно, что уже первое облучение приводило к увеличению полуширины КДО по сравнению с совершенным кристаллом. После второго облучения наблюдалось уменьшение полуширины. Третье и четвертое облучения приводили к последовательному увеличению полуширины.

На рис. 4 представлены контуры равной интенсивности диффузного рассеяния в обратном пространстве. Видно, что форма контуров не зависит от числа облучений, наблюдается только расширение их после

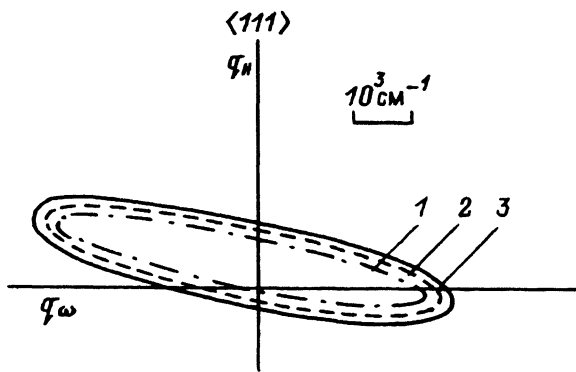


Рис. 4. Контуры равной интенсивности диффузного рассеяния в обратном пространстве ($I = 50$ имп/с).

1 — после первого и второго облучений, 2 — после третьего, 3 — после четвертого.

третьего и четвертого облучений. Контуры после первых двух облучений совпадают.

Перейдем теперь к интерпретации полученных экспериментальных результатов. Из анализа данных на рис. 1 и 2 следует, что после первого облучения в образце возникают деформации преимущественно отрицательного знака. Об этом свидетельствуют асимметричное искажение двухкристалльной КДО со стороны больших углов, а также наблюдавшаяся нами значительная разница в интенсивностях ОП трехкристалльных КДО при отрицательных и положительных углах отворота образца на одну и ту же величину.

Кроме деформаций в кристалле после первого облучения возникают дефекты, о чем свидетельствует появление интенсивного ДП на трехкристалльной КДО, полученной в режиме вращения анализатора с фиксированным углом отворота образца. Известно [5,6], что трехкристалльная дифрактометрия позволяет определять природу дефектов в приповерхностных слоях. Для этого необходимо знать распределение интенсивности в плоскости рассеяния. Дефекты, которые приводят к изменению межплоскостного расстояния, вызывают изменение распределения интенсивности в направлении вектора обратной решетки \mathbf{H} . С другой стороны, изменение интенсивности в направлении, перпендикулярном \mathbf{H} , вызывается нарушениями типа разориентации, изгиба, микротрещин и т.п. Нарушения второго типа можно фиксировать по распределению интенсивности на трехкристалльной КДО, полученной в режиме вращения образца с фиксированным углом отворота анализатора. Из таблицы следует, что после первого облучения в образце появились дефекты, вызвавшие уширение КДО в направлении, перпендикулярном \mathbf{H} . Данное уширение можно связать с микротрещинами, наблюдавшимися нами на поверхности облученного лазером кремния с помощью электронного микроскопа РЭМ-100У (аналогичные наблюдения отмечены также в [3]). Диффузное рассеяние, обусловленное появившимися после первого облучения микротрещинами, представлено на рис. 4 контурами равной интенсивности в обратном пространстве.

В кристаллах кремния возможно также существование дефектов типа хаотически распределенных дислокаций и дислокационных перелы. Рис. 3 свидетельствует об отсутствии дефектов такого типа после первого облучения, так как хаотически распределенным дислокациям соответствует $n = 3$, а дислокационным петлям — $n = 2$. В исследуемых нами кристаллах после первого облучения наблюдалось значение $n \approx 1$.

Второе облучение приводит к снятию отрицательных напряжений, что следует из увеличения пиковой интенсивности двухкристалльной КДО и отсутствия ее асимметрии со стороны больших углов. Появившаяся на данной КДО асимметрия со стороны меньших углов говорит о том, что одновременно со снятием отрицательных напряжений появились положительные напряжения. На дефектность приповерхностного слоя кремния второе облучение не повлияло, о чем свидетельствует тот факт, что интенсивность ДП на трехкристалльной КДО в режиме вращения анализатора не изменилась. Кроме того, этот вывод подтверждается тем, что не наблюдалось значительного изменения полуширины КДО при вращении образца (см. таблицу), зависимость $\ln I$ от $\ln |\omega|^{-n}$ осталась прежней, не изменился и контур равной интенсивности диффузного рассеяния в обратном пространстве (рис. 4).

После третьего облучения возросли положительные напряжения, на что указывают значительные асимметричные искажения двухкристалльной КДО со стороны меньших углов (рис. 1). Произошли значительные изменения и на трехкристалльной КДО — уменьшились пиковые интенсивности ДП и ОП (рис. 2). Уменьшение пиковой интенсивности ДП не сопровождалось уменьшением полуширины трехкристалльной КДО, полученной в режиме вращения образца (см. таблицу), а размер контура равной интенсивности диффузного рассеяния увеличился (рис. 4). Из сказанного следует, что уменьшение интенсивности ДП свидетельствует не только об уменьшении дефектности облучаемого образца. В данном случае нужно обратить внимание на уменьшение интенсивности ОП на этой же кривой. Облученный кристалл можно разбить на две части: облученный нарушенный слой и остальную часть, в дальнейшем называемую основной. После третьего облучения толщина нарушенного слоя возросла. Увеличение толщины нарушенного слоя увеличило поглощение как когерентного, так и диффузного рассеяния. Закон спадания диффузной интенсивности с увеличением положительного угла отворота образца после третьего облучения не исключает возможности наличия дефектов типа дислокационных петель в нарушенном слое (рис. 3).

Четвертое облучение привело к дальнейшему увеличению искажений в структуре приповерхностного слоя кремния, что проявилось в появлении на КДО с обеих сторон от основного пика дополнительных слабых пиков. Эти пики могут возникнуть из-за разблочивания, т.е. появления блоков, расположенных под углом к поверхности. Наличие таких блоков легко проверяется экспериментально, поскольку при повороте образца на 180° относительно нормали к поверхности кристалла пики должны меняться местами симметрично относительно брегговского пика от основной части кристалла. Этого не наблюдалось у исследуемых нами образцов. Следует также отметить, что четвертое облучение привело к сильным приповерхностным нарушениям, о чем свидетельствуют резкое увеличение интенсивности ДП (рис. 2), уширение трехкристалльной КДО, полученной при вращении образца (см. таблицу), и расшире-

ние контура равной интенсивности диффузного рассеяния (рис. 4). Отмеченные экспериментальные факты могут быть интерпретированы так, что в приповерхностном слое наряду с микротрещинами появляется значительное количество дефектов кластерного типа или дислокационных петель, которые вызывают возрастание интенсивности диффузного рассеяния в окрестности брегговского пика.

Рентгенодифрактометрические исследования поверхности при однократном облучении

Двухкристальные КДО кристаллов, облученных лазерными импульсами с энергиями 8, 13.75 и 22.50 Дж, отличались незначительно от КДО совершенного кристалла. Однако при энергии 32.50 Дж происходили резкое уширение КДО и уменьшение пиковой интенсивности.

Более информативным является рис. 5, из которого видно, что уже при энергии 8 Дж происходит заметное изменение КДО по сравнению с совершенным кристаллом, о чем свидетельствует увеличение интенсивности со стороны меньших углов от ПП. При повышении энергии до 13.75 и 22.50 Дж это увеличение интенсивности переходит в хорошо разрешимый ДП. Максимальной энергии 32.50 Дж соответствуют высота ДП, в несколько раз превышающая высоту ПП, а также исчезновение ОП.

Из приведенных результатов следует, что облучение кристаллов кремния с энергией миллисекундного импульса 8 Дж уже приводит к образованию дефектов, о чем свидетельствует увеличение интенсивности со стороны меньших углов от псевдопика (рис. 5). Дефекты вызывают изменение распределения интенсивности рассеяния в направлении, перпендикулярном вектору обратной решетки, что отразилось на увеличении полуширины соответствующей КДО (см. таблицу). Увеличение энергии до 13.75 и 22.50 Дж сопровождается дальнейшим повышением дефектности кристалла, о чем свидетельствует рост ДП (рис. 2). Особенно сильные искажения приповерхностного слоя происходят при облучении с энергией 32.50 Дж, после которого интенсивность ДП в несколько раз превосходит интенсивность ПП, а ОП не наблюдается вовсе (рис. 5). Это подтверждается также и значительным уширением соответствующей КДО (см. таблицу). Столь сильные уширения не наблюдались нами после первого облучения с энергией 25 Дж. Следовательно, в интервале 25–32.50 Дж существует энергетический порог, превышение которого приводит к появлению приповерхностных дефектов другого рода. Представляется обоснованным предположить, что при облучении с энергией 32.50 Дж происходит перекристаллизация приповерхностного слоя с образованием эпитаксиальной пленки. На границе “пленка — основная часть” должна существовать сетка дислокаций несоответствия. При такой структуре приповерхностного слоя, как отмечалось в [6], на трехкристальных кривых наблюдается только два пика. Аналогичная картина видна на рис. 5. Тогда интенсивный пик будет соответствовать основной части кристалла, а пик меньшей интенсивности — эпитаксиальной пленке с несколько измененным параметром решетки. Вытянутость контура равной интенсивности в направлении, перпендикулярном $\langle 111 \rangle$, при облучении с энергией 32.50 Дж также свидетельствует в пользу такой интерпретации.

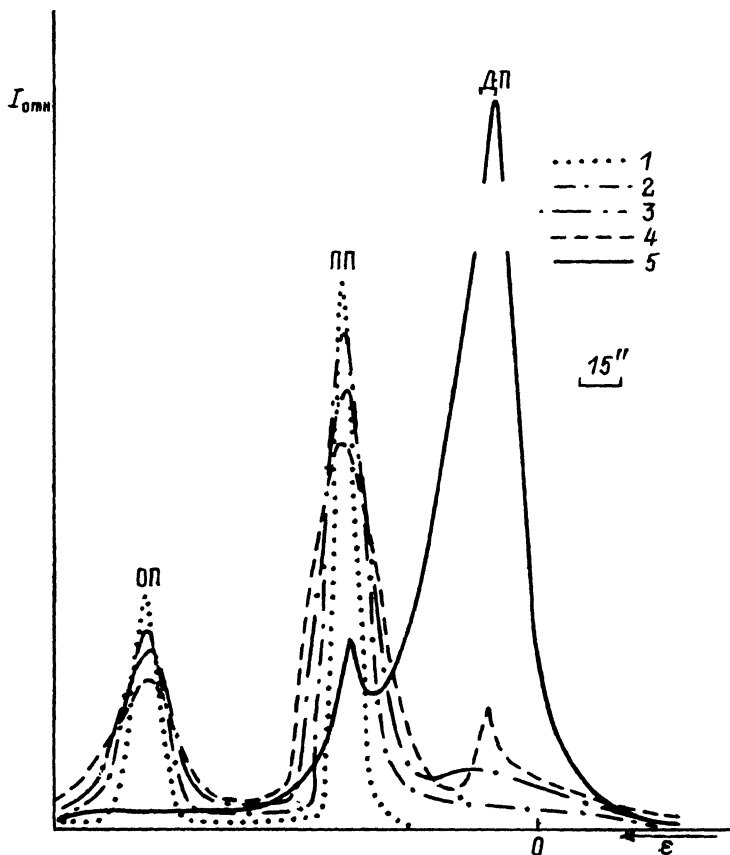


Рис. 5. Зависимость формы трехкристалльной КДО от энергии облучения. Режим вращения анализатора при фиксированном угле отворота образца $\omega = 72''$. 1 — КДО необлученного образца, 2 — после облучения с энергией 8, 3 — 13.75, 4 — 22.50, 5 — 32.50 Дж.

Выводы

Проведенные нами исследования позволяют проследить за нарушениями в структуре приповерхностного слоя монокристаллов кремния, происходящими при многократных миллисекундных импульсных облучениях лазерами, работающими в режиме свободной генерации с энергией 25 Дж и однократных облучений в интервале 8–32.50 Дж. Исследование зависимости дефектности и напряжений в кристалле кремния от количества облучений выполнено впервые. При многократном облучении в кристаллах имеют место напряжения обоих знаков и дефекты типа микротрещин, возможно также появление дефектов типа кластеров и (или) дислокационных петель.

Что касается однократных облучений, то здесь можно сделать вывод, что с увеличением энергии импульса до определенного предела растет дефектность приповерхностного слоя (микротрещины, кластеры, дислокационные петли). Превышение же этого предела приводит к образо-

ванию эпитаксиальной пленки с сеткой дислокаций несоответствия на границе с основной частью кристалла. Количественные расчеты напряжений, толщины нарушенного слоя и параметров дефектности будут приведены в отдельной работе.

В заключение авторы выражают благодарность В.А.Бушуеву и В.И.Пунегову за полезные обсуждения работ.

Список литературы

- [1] *Афанасьев А.М., Александров П.А., Имамов Р.М.* Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев. М.: Наука, 1989. 152 с.
- [2] *Александров Л.Н., Нудаев Е.В., Васильев А.А.* // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 9. С. 838-842.
- [3] *Батище С.А., Данилович Н.И., Демчук А.В. и др.* // Поверхность. 1988. № 1. С. 115-123.
- [4] *Кривоглаз М.А.* Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов на идеальных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1983. 408 с.
- [5] *Кютт Р.Н.* // ФТТ. 1989. Т. 31. Вып. 8. С. 270-272.
- [6] *Кютт Р.Н.* // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 4. С. 827-830.
- [7] *Кютт Р.Н., Аргунова Т.С.* // ФТТ. 1989. Т. 31. Вып. 1. С. 40-45.
- [8] *Казимиров А.Ю., Ковальчук М.В., Чутовский Ф.Н.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 3. С. 776-778.
- [9] *Могурози Р., Piglmayer K., Kullmer R., Bauerle D.* // Appl. Phys. 1988. Vol. A45. N 4. P. 293-297.
- [10] *Вавилов В.С., Кекелидзе Н.П., Смирнов Л.С.* Действие излучений на полупроводники. М.: Наука, 1988. 192 с.
- [11] *Деуреченский А.В., Качурин Г.А., Нудаев Е.В. и др.* Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. М.: Наука, 1982. 208 с.
- [12] *Хайбуллин И.Б., Смирнов Л.С.* // ФТП. 1985. Т. 19. Вып. 4. С. 569-591.
- [13] *Кияк С.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1989. Т. 53. № 3. С. 417-420.
- [14] *Рэди Дж.* Действие мощного лазерного излучения. М.: Мир, 1974. 468 с.

Сыктывкарский университет

Поступило в Редакцию
5 ноября 1991 г.

В окончательной редакции
27 февраля 1992 г.