# РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

## ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ И ОСОБОЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

На правах рукописи

## Барабаненков Михаил Юрьевич

# Кинетика химической стадии ионно–лучевой модификации кремния и оптические мезоскопические эффекты в ионно–модифицированных структурах

Специальность : 05.27.01 – твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро– и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

> Диссертационная работа на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

> > Черноголовка 2001

# Оглавление

Введе	ние			. 4	
1	Многослойные структуры микро- и оптоэлектроники				
	1.1	Перспективные структуры микро– и оптоэлектроники : материало-			
		ведчес	кий аспект и оптико-физические явления	23	
	1.2	Имплантационная технология формирования структур			
		кремн	ий на изоляторе : SIMOX, SIMNI и SIMON процессы 🗧	39	
	1.3	Контролируемые радиационно–термические воздействия на хи-			
		мической стадии ионно–лучевой модификации кремния 46			
		1.3.1	Тип иона	49	
		1.3.2	Энергия имплантации	65	
		1.3.3	Доза имплантации	85	
		1.3.4	Температура кристалла	89	
2	Достехиометрический ионно-лучевой синтез скрытого диэлектрическо-				
	го слоя в Si. Стадия отжига				
	2.1	Модел	ь роста ансамбля включений бинарной фазы 1	11	
		2.1.1	Приближение доминирующего стока. "Стоковая" по-		
			становка задачи1	21	
		2.1.2	Учет диффузии примеси. "Диффузионно-стоковая"		
			постановка задачи	24	
		2.1.3	Сравнение с экспериментом. Синтез нитрида кремния. 12	25	
		2.1.4	Роль поверхности включений фаз оксида и нитрида		
			кремния	36	
		2.1.5	Промежуточный слой фазы : пространственное поло-		
			жение	42	
	2.2	Синтез	з тройной фазы оксинитрида кремния	52	
		2.2.1	"Диффузионно-альтернативно стоковая" модель 18	55	

	2.2.2	Приближение доминирующего стока. "Альтернативно–				
		стоковая" модель				
	2.2.3	Сравнение с экспериментом. Синтез оксинитрида крем-				
		ния				
2.3	Полиэн	нергетический ионно–лучевой синтез оксинитрида кремния173				
2.4	Синтез	итез тройной фазы в условиях фотовозбуждения $Si$ 183				
2.5	Резуль	ультаты и выводы второй главы				
2.6	Прило	Приложения ко второй главе				
	2.6.1	Оценка роли Лапласова давления				
	2.6.2	Оценка длительности нестационарной стадии роста пре-				
		ципитатов фазы				
	2.6.3	Пример схемы численного расчета				
	2.6.4	Скорость роста двух взаимодействующих преципита-				
		тов фазы				
	2.6.5	Доли бинарных фаз в растущей фазе тройного хими-				
		ческого состава.				
	2.6.6	Характеристики ртутной лампы				
	2.6.7	Ионный синтез через защитный слой окисла 203				
Нако	пление р	радиационных дефектов в $Si$ при ионной имплантации в				
услон	виях фот	овозбуждения				
3.1	Модел	ь фотостимуляции дефектно–примесных реакций в $Si$ 221				
3.2	Потоки	и вакансий при бомбардировке $Si$ ускоренными ионами в				
	условиях фотовозбуждения. Накопление дивакансий					
3.3	Импла	иплантация малых доз ионов в условиях фотовозбуждения $Si$ 234				
3.4	Фотовс	озбуждение $Si$ при дозах предаморфизации и выше 254				
3.5	Резуль	таты и выводы третьей главы				
3.6	Прило	Приложения к третьей главе				
	3.6.1	Механические напряжения в ионно-облученных слоях. 259				
	3.6.2	Пояснения к формуле, описывающей дрейф электро-				
		нов и дырок в поле механических напряжений 265				
	3.6.3	Численная оценка электростатических полей вне и вну-				
		три разупорядоченных областей				
	3.6.4	Оценка температуры отжига дивакансий в поле дефор-				
		маций				

4	Класс	ические оптические мезоскопические эффекты при многократ-	
	ном ра	ассеянии оптического волнового излучения на периодической по-	
	верхно	остной и объемной диэлектрической структуре	270
	4.1	"Соотношения переноса"	272
	4.2	Операторное уравнение Риккати	280
	4.3	Матричное уравнение Риккати. Рассеяние света на одномерной	
		периодической поверхности и двумерной объемной структуре	281
	4.4	Результаты и выводы четвертой главы	304
Основни	ые резу	льтаты и выводы диссертации	308
Список	работ,	отражающих содержание диссертации	311
Список	цитиро	ованной литературы	314

"Как знать, не будь в природе скромного кремня, начальная история человечества пошла бы каким-то совершенно иным путем" *M.O.Kocsen, "Очерки истории первобытной* культуры" (Москва, изд. АН СССР, 1953, с.16)

### Введение

В наших землях первым материалом, служившим человеку для изготовления орудий и оружия, был преимущественно кремень (kiesel) – окатанный при транспортировке водой кварц [1]. Причина весьма проста – обилие кремня на поверхности Земли, его твердость и способность давать сколы с острой режущей кромкой. Со временем, рано или поздно, жизненный опыт и человеческое любопытство открывали все новые и новые свойства окружающих предметов. Свойства, уже не столь очевидные как сколы камней, но сулящие пытливому уму весьма заманчивые перспективы. Да взять хотя бы тот же кремень, являющийся, по предположению Лавуазье (см., например, [2]), окислом какого-то неизвестного элемента, полученного позже Дэви (H.Davy, 1808) и Берцелиусом (I.Berzelius, 1810) и названного кремнием (Дэви) или силицием (silex) (Берцелиус).

По-видимому, справедливыми будут слова о том, что кремний определил современную историю человечества. По крайней мере, материальной основой бурно развиваемого в наши дни информационного поля являются микроэлектронные приборы и устройства, изготовленные по большей части из кремния и его окисла. Почему именно эта пара? Одна из причин стара́: обилие кварцевого песка для выращивания кристаллов Si. Другая причина – уникальные физико-химические свойства этих кристаллов : кремний легко окисляется, формируя хорошую границу раздела с окислом; окисел, будучи диэлектриком, имеет встроенный заряд, воздействующий на концентрацию и пространственное распределение электронов проводимости в полупроводнике; величиной заряда в диэлектрике легко управлять, прикладывая электрический потенциал к его внешней поверхности. Кроме того, электрические свойства Si, как и прочих полупроводников, определяются дефектами их структуры и легирующими примесями. Все вместе – настоящий подарок природы для изготовления планарных устройств, оперирующих электронами проводимости (см., например,[3]). Как выяснилось, привлекательность комбинации полупроводника (Si) с диэлектриком  $(SiO_x)$  не ограничена только электронными устройствами, а состоит и в возможности формирования структур, оперирующих фотонами. Сейчас нет уже ничего удивительного в том, что фотоны, претерпевая полное внутреннее отражение, удерживаются внутри микросветовода, выполненного из Si, кварца или целого ряда других соединений. Удивительным явилось то, что возможно оперирование электромагнитным излучением, основанное не на эффекте полного внутреннего отражения, а на явлении брегговской дифракции волн в периодических структурах, известных ныне как фотонные кристаллы [4, 5], и на явлении локализации электромагнитных волн в дискретных случайных диэлектрических средах [6] (стремление к нулю коэффициента диффузии фотонов при увеличении числа замкнутых траекторий, проходимых волнами в противоположных направлениях при их многократном рассеянии).

Справедливости ради, необходимо отметить не менее продуктивную в приложениях пару соединений – GaAs и AlAs. В отличие от кремниевой пары Si-SiO<sub>2</sub>, производство арсенидов более до́рого, но зато их сплав  $Ga_{1-x}Al_xAs$  обладает рядом замечательных свойств. В частности, слои трехкомпонентного  $Ga_{1-x}Al_xAs$  со значительно различающимся содержанием Al можно эпитаксиально наращивать с минимальными граничными напряжениями в кристаллической решетке, т.к. постоянные решеток GaAs (5.646 Å) и AlAs (5.369 Å) почти одинаковы. Далее, арсенид галлия это прямозонный полупроводник, излучающий фотоны  $\lambda = 0.91$  мкм. Однако, длина излучаемой волны уменьшается до 0.65 мкм (AlAs) с ростом концентрации алюминия. Диапазон длин волн  $0.65 \div 0.91$  мкм перекрывает частоту ( $\lambda$ = 0.85 мкм) (упоминая частоту излучения, мы будем, как это встречается в научной литературе, приводить соответствующую ей длину волны) минимального поглощения большинства используемых на практике стекол. Кроме того, галлийалюминий-арсенид оптически прозрачен в диапазоне длин волн 0.6 ÷ 12 мкм, а его показатель преломления значительно изменяется в зависимости от содержания алюминия (например, показатель преломления на длине волны  $\lambda = 0.9$  мкм уменьшается от 3.58 до 3.40 при увеличении доли алюминия в тройном сплаве от x = 0 до 0.3). И последнее, эксперименты по обнаружению явления локализации света в случайных дискретных средах были поставлены [6] именно на порошке из малых (в масштабе длины падающей волны) частиц GaAs.

Объединение в одном устройстве двух возможностей – управление электронами и фотонами, является, по–видимому, одним из ключевых моментов в разработке микроэлектронных устройств, способных справиться с лавинообразным увеличением информационных потоков. Действительно, коль скоро информация осознана как стратегический ресурс общества, то необходимо совершенствование средств ее сбора, обработки и хранения. Согласно современному пониманию проблемы [7, 8, 9], эффективное управление информацией возможно на основе электронных и оптических способов ее обработки с минимальным числом опто–электронных преобразований сигналов и передачи информации – с применением оптики и элементной базы квантовой электроники.

Практическая интеграция электронных и оптических схем на единой подложке из полупроводниковых материалов, например, кремния, поставила ряд новых задач, среди которых мы выделим три, охватывающие и материаловедческий аспект указанной интеграции, и круг оптико-физических явлений, наблюдаемых на интегральных структурах. Первой, естественным образом, следует задача непосредственного изготовления многослойных структур, в которых оперирование электронами происходит в одних слоях, а фотонами – в других. Прототипом подобного рода слоистых материалов могут выступать структуры кремний-на-изоляторе (КНИ), созданные, например, по имплантационной технологии. Действительно, полупроводниковые элементы, например, транзисторы, формируются в приповерхностном слое Si КНИ структуры, отсеченном от основного объема кристалла диэлектриком. Диэлектрический же слой, выполненный, например, в виде комбинации слоев  $SiO_2/Si_xO_yN_z/SiO_2$ , является плоским микросветоводом в ближней ИК области  $\lambda = 1.54$  мкм [10]. В более сложной, т.н. стоговой, КНИ структуре световодом является сам тонкий слой Si [11]. Вторую задачу составляют вопросы, традиционно относящиеся к проблемам радиационной физики полупроводников и диэлектриков. В частности, это формирование мелких легированных областей с резкими переходами, в пределе прямоугольной формы [12], что диктуется тенденцией сокращения размеров приборов; создание в интегральных структурах наноразмерных областей, излучающих в видимом диапазоне (например, пористый Si [13] и нанокристаллы Si в SiO<sub>2</sub> [14]); ионно-лучевая модификация свойств оптически активных областей [15], а также оптически прозрачных слоев (микросветоводы) [16]. Как и объявлено, и первая, и вторая задачи носят материаловедческий характер. Третья же, имеет иное содержание и состоит в изучении и корректном описании оптико-физических явлений в микросветоводах со сложной мезоскопического размера (по отношению к диапазону длин волн падающего излучения) структурой поверхности или мезоскопическими резонансными объемными неоднородностями.

Решение первых двух задач основывается на теоретических и экспериментальных подходах и методах, развитых за последние десятилетия в радиационной физике твердого тела, а практическое воплощение решений базируется на методе ионной имплантации, который, наряду с литографией, эпитаксией и селективным травлением, составляет технологический базис микроэлектроники и, в частности, КНИ технологии.

Действительно, КНИ технология, первый промышленный вариант которой известен как SIMOX (Separation by Implanted OXygen) процесс (см., например, [17]), позволила достичь существенного прогресса по ряду ключевых вопросов микроэлектроники [18, 19, 20]. Как-то, уменьшению размеров приборов [21], повышению их быстродействия [22], расширению диапазона условий работоспособности [23], уменьшению энергопотребления и сокращению длительности технологического цикла изготовления приборов [19]. Однако, достижение указанных преимуществ вызвало необходимость более детального исследования поведения примесных атомов и дефектов кристаллов, а также процессов ионно-стимулированных фазовых превращений в Si.

Близкая к полувековому рубежу история изучения взаимодействия ускоренных частиц с твердым телом, и, в частности, с кристаллами кремния, позволила составить достаточно ясное представление о процессах торможения энергетичных частиц в тверлом теле, генерации первичных радиационных лефектов и последующей релаксации всей системы к некоторому долгоживущему при неизменных внешних условиях состоянию (см., например, [24]). Согласно существующему взгляду, процесс имплантации ускоренных ионов условно подразделяется на две стадии : физическую и химическую, а временной интервал их сосуществования называют иногда стадией физико-химической. К первой из них, физической стадии, длящейся порядка  $\sim 1$  псек, относят процессы рассеяния налетающих частиц на атомах облучаемого вещества, приводящие к возбуждению электронных оболочек атомов вплоть до ионизации (неупругое рассеяние) или же к выбиванию атомов матрицы из регулярных положений (упругое рассеяние), с последующей релаксацией избыточной энергии атомов и электронов за времена порядка ~20 псек. Ионы и атомы отдачи, "остывшие" до энергий порядка 10 эВ. переходят в физико-химическую стадию ионной имплантации, ибо при столкновении с термализованными частицами они способны образовать химическую связью [25]. Действительно, для перестройки электронной оболочки тормозящаяся частица должна двигаться медленнее фермиевской скорости, которая в металлах и полупроводниках порядка ~ 10 ÷ 20 Å/фсек. Скорость же движения атома с кинетической энергией 10 эВ порядка 0.1 Å/фсек, что вполне достаточно для появления химической связи, т.е. образования различного рода вторичных радиационных дефектов.

Известно, что вторичные радиационные дефекты определяют физические свойства полупроводников, в том числе и фазовый состав их облученной области (см., например, [26]). Однако, непосредственно после имплантации ионов радиационные дефекты придают полупроводниковым кристаллам малопригодные для практического использования свойства. Как правило, требуется проведение термообработки (отжига), т.е. стадии, на которой существенно изменяется дефектно-примесная атмосфера кристалла в случае внедрения малых доз ионов или изменяется фазовое состояние его облученной области при бо́льших дозах. Одна из основных задач радиационной физики полупроводников собственно и заключается в поиске способов воздействия на процессы эволюции первичных дефектов, с целью придания кристаллам специфических свойств, определяемых ассоциациями дефектов [27, 28]. Несколько таких способов изучаются уже на протяжении ряда лет. Среди них, изменение энергии ускорения ионов и скорости набора их дозы, вариация температуры кристалла-мишени и скорости ее изменения, а также дополнительные воздействия типа фотовозбуждения электронной подсистемы облучаемого ионами полупроводника или намеренного внесения в кристалл механических напряжений. или наложения электрических полей.

Наличие многих приблизительно равноценных и взаимосвязанных факторов, влияющих на эволюцию ансамбля взаимодействующих частиц и квазичастиц типа вакансий кристаллической решетки в ионно-имплантированных слоях кремния, объясняет непрестанный на протяжении нескольких последних десятилетий интерес к условиям и механизмам формирования простейших комплексов радиационных дефектов, ассоциации комплексов в локальных областях кристалла, зарождения и развития новых фаз, а также интерес к возможности контролируемых воздействий на перечисленные процессы.

Существенная проблема, возникающая при решении третьей задачи, т.е. при расчете оптических свойств мезоскопических световодов со сложной структурой границы раздела, состоит в корректном описании эффектов взаимного преобразования распространяющихся волн (дальних полей) и неоднородных волн (ближних полей) при их многократном рассеянии на неоднородностях границы раздела и объема сред. Взаимная трансформация указанных волн обуславливает, в частности, аномалии коэффициента отражения электромагнитного поля от периодической поверхности, на-

8

блюдавшиеся еще Вудом на отражающих оптических дифракционных решетках в начале века [29], а также формирование края запрещенной частотной зоны фотонных кристаллов (см., например, [4]). Кроме того, детальное понимание этой взаимной трансформации крайне важно для дальнейшего развития нанотехнологии, в частности, для совершенствования методов по преодолению дифракционного предела в микроскопии ближнего поля и литографии [30, 31, 32], а также для успешного решения задач по повышению чувствительности полупроводниковых фотодетекторов и эффективности светодиодов (см., например, [33]).

**Актуальность диссертации** определяется тенденцией объединения в единое микроэлектронное устройство нескольких слоев различных материалов, где в одних слоях происходит оперирование электронами, а в других – фотонами. С одной стороны, актуально исследование ионно-стимулированного синтеза многослойных структур на основе кристаллов кремния, т.е. изучение кинетики химической стадии ионно–лучевой модификации кремния. С другой стороны, не менее актуально исследование классических, т.е. не квантовых, оптических эффектов типа мезоскопических, возможных при рассеянии электромагнитных волн на широком классе композитных материалов современной интегральной оптики.

Цель работы состояла в теоретическом и экспериментальном исследовании кинетики дефектно-примесных реакций и роста новых фаз при радиационно-термических воздействиях на кристаллы кремния, облученные ускоренными ионами в широком диапазоне доз. В области малых доз ионов, предполагалось изучить влияние различных параметров имплантации (энергия ускорения и доза ионов, температура кристалла-мишени в сочетании с фотовозбуждением электронной подсистемы полупроводника) на набор типов образующихся вторичных радиационных дефектов и их пространственное положение. При повышенных дозах ионов химически активных элементов (ионы кислорода и азота) предметом исследования явились процессы роста ансамбля частиц фаз бинарного и тройного химического состава и способы стимуляции фазообразования в ионно-имплантированных слоях кремния, что позволило бы дать практические рекомендации для оптимизации технологии формирования структур кремний-на-изоляторе методом ионной имплантации.

В части исследования оптических свойств композитных материалов микроэлектроники, цель состояла в развитии последовательного теоретического подхода, позволяющего описать классические оптические мезоскопические эффекты, возникающие при рассеянии монохроматического электромагнитного излучения на поверх-

9

ностных и объемных неоднородностях микроволноводов. Во-первых, это исследование связи резонансных эффектов, наблюдаемых при отражении оптического излучения от одномерной периодической поверхности раздела двух диэлектрических сред, с взаимным превращением однородных и неоднородных волн, иначе говоря, полей ближней и дальней зон границы раздела, при их многократном рассеянии на неоднородностях поверхности. Во-вторых, обобщая теорию рассеяния на случай двумерных периодических ограниченных объемных структур, предполагалось рассчитать коэффициент отражения оптического излучения от поверхности двумерного фотонного кристалла и коэффициент прохождения излучения через него, а также определить число слоев фотонной структуры, на котором поле затухает внутри зоны экстинкции излучения ("запрещенная" зона).

#### Научная новизна.

- Впервые показано, что при создании в кристаллах кремния одинакового количества первичных смещений малыми дозами ускоренных ионов разных химических элементов, набор типов и концентрация комплексов радиационных дефектов зависит от химической природы имплантированных ионов; концентрация дефектов немонотонно зависит от массы ионов; эффективность фотостимуляции дефектно-примесных реакций возрастает при нагреве кристаллов от комнатной температуры.
- 2. Построена новая математическая модель образования комплексов радиационных дефектов в кремнии, облучаемом малыми дозами ускоренных ионов в условиях фотовозбуждения электронной подсистемы полупроводника, основу которой составляет представление об упругом и электрическом полях, немонотонно распределенных по глубине облученного ионами слоя кремния, позволившая впервые объяснить эффект подавления образования дивакансий при фотовозбуждении кремния.
- 3. Развита новая "диффузионно-стоковая" теория роста частиц новой фазы в кремнии, облученном высокими дозами химически активных ионов, позволившая впервые количественно описать начальную стадию достехиометрического ионно-лучевого синтеза скрытого в кремнии слоя новой фазы бинарного химического состава.

Впервые исследовано влияние близости поверхности кремния на кинетику роста ансамбля преципитатов фазы при конкурентном стоке примесных атомов на поверхность и преципитаты фазы.

Впервые физически интерпретированы условия формирования нескольких пространственно разнесенных систем преципитатов новой фазы, образующихся на стадии отжига ионно–лучевого синтеза новой фазы в твердом теле. В частности, изучены условия расслоения в изначально однородном ансамбле частиц фазы.

4. Путем обобщения теории достехиометрического ионно-лучевого синтеза, развита новая "диффузионно-альтернативно стоковая" теория роста тройной фазы на затравках двух бинарных фаз, появляющихся в кремнии при внедрении двух типов химически активных ионов.

Получено приближенное аналитическое решение системы нелинейных уравнений теории, описывающих диффузию двух типов примесных атомов в среде с неоднородным пространственным распределением конкурирующих стоков.

- 5. Впервые экспериментально установлен режим наиболее эффективного воздействия фотовозбуждения кремния на образование тройной фазы оксинитрида кремния при облучении кристалла ионами кислорода и азота. В частности, обнаружен новый эффект "световой" памяти при ионно-стимулированном фазообразовании в кремнии : для разных режимов фотовозбуждения *Si* при ионной имплантации, одинаковые до отжига профили пробегов ионов после отжига преобразуются не только к разным пространственным распределениям имплантированных атомов, вошедших в состав новой фазы (или фаз), но и к доминирующему образованию одной из возможных химических фаз.
- 6. Результаты настоящей работы продемонстрировали возможность контролируемых воздействий на формирование дефекто-примесной подсистемы кристаллов кремния, облученных низкими дозами ионов. В частности, впервые установлен возможный механизм фотоподавления образования вакансионных комплексов, накопление которых приводит к аморфизации кристаллов.
- 7. Разработан новый единый подход для расчета с контролируемой точностью интерференционных эффектов при многократном рассеянии оптического излучения как на одномерных периодических поверхностях раздела диэлектрических сред, например, дифракционных решетках или ионно-модифицированных поверхностях, так и на двумерных периодических ограниченных объемных струк-

турах, например, фотонных кристаллах, состоящих из диэлектрических стержней, с учетом взаимного преобразования однородных и неоднородных волн. Разработанный подход опирается на точные "соотношения переноса" в теории многократного рассеяния волн, связывающие между собой локальные поля внутри виртуально расслоенной периодической структуры и ее коэффициенты отражения и прохождения, а также использует технику матричного уравнения Риккати.

8. Впервые расчет коэффициента отражения оптического излучения от одномерной периодической поверхности раздела двух диэлектрических (или диэлектрической и металлической) сред, например, ионно-модифицированной поверхности, а также расчет коэффициента отражения от двумерной фотонной структуры, проведен единым образом, на основе практически одного и того же матричного уравнения Риккати, записанного для матричного волнового коэффициента отражения усеченной периодической структуры и выведенного с учетом взаимного преобразования однородных и неоднородных волн.

При выводе уравнения Риккати применен метод расслоения периодической поверхности раздела плоскостями, параллельными границе раздела, и представления поверхности раздела в виде совокупности слоев, с пренебрежимо малыми зазорами между ними.

- 9. Численное решение матричного уравнения Риккати позволило впервые теоретически получить (с контролируемой точностью) аномальные минимумы коэффициента отражения оптического излучения от периодической поверхности при некоторых соотношениях между глубиной профиля дифракционной решетки и длиной волны, обусловленные своеобразным резонансным эффектом возбуждения волн в периодической поверхности и изученные впервые Вудом и Палме (Wood and Palmer).
- 10. Численное решение матричного уравнения Риккати позволило впервые изучить, явно учитывая взаимное преобразование однородных и неоднородных волн, формирование запрещенной зоны в фотонной структуре, состоящей из конечного числа слоев диэлектрических стержней, по мере увеличения числа слоев, начиная от одного слоя.

#### Практическая значимость.

- 1. Результаты, полученные в случае имплантации больших доз химически активных ионов, легли в основу оптимизированной технологии производства структур кремний-на-изоляторе (КНИ) со скрытым диэлектриком в виде оксинитрида кремния. Предложенная технология характеризуется более высокими технико-экономическими показателями, чем другие имплантационные процессы формирования скрытых диэлектрических слоев КНИ структур.
- 2. На основе полученных аналитических решений разработаны эффективные программы для компьютерного моделирования радиационно-стимулированных процессов, в том числе роста частиц новых фаз в твердых телах. Благодаря этому, обеспечена возможность прогнозирования поведения многокомпонентных растворов, полученных имплантацией в твердые тела нескольких типов ионов.
- 3. На основе разработанного теоретического подхода, изучены мезоскопические оптические эффекты ионно-модифицированных материалов, в т.ч. типа КНИ структур, и определены перспективы их использования в оптических и оптоэлектронных устройствах (волноводы, дифракционные решетки, фотонные кристаллы).
- 4. Матричное уравнение Риккати для коэффициента отражения оптического излучения усеченной периодической диэлектрической структуры, являясь дифференциальным уравнением первого порядка относительно производной по пространственному параметру "погружения" с заданным "начальным" условием, позволило существенно упростить и значительно повысить эффективность компьютерных расчетов, обычно применяемых для решения данного класса задач.
- 5. Численные решения матричного уравнения Риккати позволяют разработать эффективные способы диагностики развития поверхностного рельефа в реальном времени процесса профилирования поверхности, исходя из динамики изменения коэффициента отражения волн для различных дифракционных порядков.

#### Положения выносимые на защиту.

 "Диффузионно-альтернативно стоковая" теория, основанная на представлении о диффузии и хемосорбции двух типов имплантированных в твердую матрицу атомов на двух типах конкурирующих пространственно распределенных стоков, позволяет количественно описать рост фазы тройного химического состава на затравках в виде двух бинарных по составу фаз.

- 2. Имплантация ионов кислорода и азота в Si позволяет существенно повысить эффективность образования скрытого слоя новой фазы, растущей на затравках оксида и нитрида кремния, за счет интенсификации роста включений фаз, обусловленной хемосорбцией атомов азота на включениях окисла и атомов кислорода на включениях нитрида. Эффективность роста оксинитрида кремния немонотонно зависит от соотношения доз и средних проективных пробегов ионов кислорода и азота в Si.
- 3. Расслоение в ансамбле частиц новой фазы, распределенных к началу отжига по всей толщине облученного достехиометрической дозой ионов слоя кремния, определяется изначальной объемной долей новой фазы в области максимума упругих потерь энергии ускоренных ионов и интенсивностью стока примесных атомов на внешнюю границу облученного слоя.
- 4. Фотовозбуждение электронной подсистемы кристалла кремния во время облучения кристалла ускоренными ионами позволяет влиять на количество накапливаемых в кремнии вторичных радиационных дефектов, эффективность ионно-стимулированного фазообразования в кристалле и химический состав частиц новой фазы. Кроме того, фотовозбуждение кремния приводит к эффекту, который можно назвать "световой" памятью : распределения концентрации атомов кислорода и азота в образцах, облученных достехиометрическими дозами ионов этих элементов, практически одинаковы в разных образцах до их отжига, но трансформируются при отжиге в разные распределения в зависимости от режима фотовозбуждения кремния на стадии внедрения ионов.
- 5. Метод инвариантного погружения по высоте рельефа периодической поверхностной или по глубине периодической объемной диэлектрической структуры, основанный на представлении структуры в виде совокупности слоев с малыми зазорами, позволяет дать точное, без привлечения метода малых возмущений и гипотезы Релея, описание многократного рассеяния оптического волнового излучения на структуре с учетом взаимного преобразования однородных и неоднородных волн, а также поверхностных и объемных интерференционных и резонансных эффектов.

- 6. При рассеянии оптического излучения на дифракционной решетке возможно явление многократного отражения излучения между стенками каждой из впадин периодической поверхности этой решетки. Эффект этого явления наблюдается, в частности, в виде т.н. параллельных аномалий Вуда–Палме, т.е. минимумов коэффициента отражения излучения от одномерной решетки в определенных диапазонах глубин ее рельефа при условии параллельности электрического вектора падающего излучения образующей рельефа. Причем, параллельные аномалии Вуда–Палме не связаны с возбуждением поверхностных плазмонов в материале решетки, приводящем к т.н. перпендикулярным аномалиям Вуда, возникающим в случае ориентации электрического вектора падающего излучения перпендикулярно образующей рельефа одномерной дифракционной решетки.
- 7. При рассеянии плоской монохроматической электромагнитной волны на структуре, состоящей из конечного числа параллельных слоев эквидистантно расположенных бесконечных диэлектрических цилиндров, глубина затухания волны, электрический вектор которой параллелен образующей цилиндров, составляет несколько слоев структуры, внутри формирующейся запрещенной зоны.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на следующих научных конференциях, симпозиумах, совещаниях и семинарах : (1) 14 Всесоюзный семинар по радиационной физике полупроводников, Новосибирск, 1989; (2) 2 Всесоюзная конференция по ионно-лучевой модификации материалов, Каунас, 1989; (3) З Международное совещание по геттерированию и инженерии дефектов в технологии полупроводников, Гарзау, 1989; (4) 3 Международная конференция по модификации материалов энергетическими импульсами и пучками частиц, Дрезден, 1989; (5) 8 Международная конференция по технологии ионной имплантации, Гилфорд, 1990; (6) 3 Всесоюзная конференция по ионно-лучевой модификации полупроводников и других материалов микроэлектроники, Новосибирск, 1991; (7) 1 Одесский международный семинар по компьютерному моделированию электронных и атомных процессов в твердых телах, Одесса, 1992; (8) 9 Международная конференция по технологии ионной имплантации, Флорида, 1992; (9) EMRS 1994, Spring Meeting, May 24-27, Strasbourg, France, 1994; (10) EMRS 1995, Spring Meeting, May 24-27, Strasbourg, France, 1995; (11) XII Международная конференция "Взаимодействие ионов с поверхностью" (ВИП 95), 1995, 5-8 сентября, Звенигород; (12) V Российско-Японский симпозиум "Взаимодействие быстрых заряженных частиц с твердыми телами", 1996, 30 сентября - 5 октября, Белгород; (13) "Первая Всероссийская конференция по материаловедению и физико-химическим основам технологии получения легированных кристаллов кремния" - "Кремний 96", 1996, 19-22 ноября, Москва; (14) PIERS (Progress in Electromagnetic Research Symposium), 1997, 7-11 July, Cambridge, Massachusetts, USA; (15) VI сессия Российского акустического общества "Акустика на пороге XXI века", 14-16 октября, 1997, Москва; (16) IV Всероссийский семинар "Физические и физико-химические основы ионной имплантации", 1998, 9-11 июня, Нижний Новгород; (17) NATO Advanced Research Workshop "Perspectives, Science and Technologies for Novel Silicon on Insulator Devices", 1998, 12-15 октября, Киев; (18) SPIE Conference "Far- and Near-Field Optics : Physics and Information Processing", 1998, 19-26 June, San Diego, USA; (19) XIV Mеждународная конференция "Взаимодействие ионов с поверхностью" (ВИП 99), 1999, 30 августа - 3 сентября, Звенигород; (20) "Вторая Всероссийская конференция по материаловедению и физико-химическим основам технологии получения легированных кристаллов кремния" - "Кремний 2000", 2000, 9-11 февраля, Москва; (21) Third International Conf. on Micro Materials ("MicroMat 2000"), 17-19 April 2000,Berlin, Germany; (22) PIERS 2000, "Photonic Band-Gap Structures", 2000, 5-14 July, Cambridge, Massachusetts, USA.

**Публикации.** Основной материал диссертации опубликован в 26 статьях, список которых завершает диссертационную работу.

**Личный вклад автора.** Исследования выполнены автором в лаборатории радиационно–стимулированных процессов Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской Академии Наук. Общие направления исследований изначально формулировались заведующим лаборатории проф. д.ф.м.н. В.Н.Мордковичем.

Некоторые экспериментальные результаты по ионно–лучевому синтезу новых фаз в кремнии были получены при совместной работе с сотрудниками лаборатории института, руководимой д.ф.-м.н. А.Ф.Вяткиным.

Автор искренне благодарен своим коллегам, соавторам публикаций, вместе с которыми проводились исследования на разных этапах работы. В частности, А.Б.Данилину, А.Ф.Боруну, А.А.Малинину, А.Г.Итальянцеву и В.В.Михновичу за многократные обсуждения результатов экспериментов по ионно–лучевому синтезу структур кремний на изоляторе и разнообразных аспектов проблемы накопления радиационных дефектов в твердых телах. Н. М. Омельяновской, соавтору цикла работ по низкодозовой ионной имплантации и исследованию эффектов фотовозбуждения *Si*. Также, автор признателен О.В.Феклисовой и Н. А. Ярыкину, сотрудникам лаборатории д.ф.-м.н. Е.Б.Якимова, за многократные обсуждения и критические замечания по поводу трактовки результатов измерений глубоких уровней радиационных дефектов в ионно-имплантированных кристаллах *Si* методом DLTS.

Особо глубокую признательность автор просит принять В.Н.Мордковича за постоянный интерес к проводимым исследованиям, всестороннюю помощь и всемерную поддержку.

Все, включенные в диссертацию результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором разработана теоретическая модель ионно– лучевой модификации кремния, модель фотостимуляции дефектно–примесных реакций в облучаемом ускоренными ионами кремнии; совместно с д.ф.-м.н. Ю.Н.Барабаненковым и д.ф.-м.н. В.Л.Кузнецовым разработан метод "соотношений переноса" для исследования рассеяния оптического излучения периодическими поверхностными и объемными структурами. Автором написаны программные продукты, проведены расчеты, разработаны схемы экспериментов, интерпретированы их результаты, сформулированы основные выводы и научные положения.

Структура диссертации. Диссертация состоит из Введения, 4-х глав, Выводов, библиографии из 399 наименований, 80 рисунков, 4 таблиц и одиннадцати приложений. Всего в работе 350 страниц машинописного текста. Математические формулы, рисунки и графики нумеруются по главам.

План изложения материала таков. В первом параграфе первой главы рассматриваются примеры перспективных многослойных оптоэлектронных структур, прототипом которых являются структуры Кремний – На – Изоляторе (КНИ). Показано, что метод ионной имплантации позволяет не только создавать КНИ структуры, но и прецизионно модифицировать коэффициент преломления микросветоводов, создавать эффективно люминесцирующие области в Si и  $SiO_2$ , структурировать поверхность различных материалов. Рассматривается современное решение проблемы ввода-вывода оптического излучения, основанное на сочленении микросветоводов с одно- и двумерными дифракционными решетками, а также т.н. фотонными кристаллами. Подчеркивается, что микросветовод, одна или обе границы которого являются дифракционной решеткой, лежит в ближней области по отношению к решетке, где принципиально существенны процессы взаимной трансформации однородных и неоднородных волн (дальних и ближних полей). Это обстоятельство должно быть учтено при расчете оптических свойств подобного рода структур. Завершается параграф сопоставлением своеобразного резонанса, наблюдаемого при дифракции ТЕ поляризованного света на гофрированной поверхности, с рассеянием квазимонохроматического волнового пакета в дискретной случайно-неоднородной среде, состоящей из диэлектрических сфер, настроенных по несущей частоте пакета на резонансное рассеяние их объемной модой Ми. Из проведенного сопоставления следует, что при некоторых условиях гофрированная поверхность, вероятно, может выполнять функцию оптического аналога электрической индуктивности – отсутствующего элемента оптоэлектроники.

Во втором параграфе дан анализ процессов формирования скрытого диэлектрического слоя в Si при облучении кристалла ионами кислорода, азота и совместно ионами кислорода и азота. Подчеркивается, что сверхвысокая доза имплантации ионов кислорода (>  $10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ ) и температура последующего отжига ( $T_{an}$  >1300°C), являются наибольшим недостатком т.н. стехиометрического процесса. Обсуждается возможность понижения радиационной нагрузки на Si.

Рассматриваются два известных подхода к математическому описанию стехиометрического синтеза скрытого слоя фазы в Si. Первый подход является модификацией теории пробегов ускоренных ионов в твердом теле в отсутствие каналирования на случай неоднородной мишени. Второй основывается на уравнениях непрерывности, записанных для плотностей потоков имплантируемых ионов и атомов отдачи мишени. Оба подхода описывают рост сплошного слоя фазы, происходящий во время ионной имплантации.

Вводится понятие достехиометрического синтеза, оперирующего существенно меньшими дозами имплантируемых ионов. На радиационной стадии достехиометрического синтеза в облучаемой матрице появляются только лишь дискретные включения фазы, а сплошной слой формируется при разращивании этих включений во время последующего отжига.

В третьем параграфе рассмотрена одна из основных задач радиационной физики полупроводников, заключающаяся в поиске способов контролируемого воздействия на процессы эволюции первичных радиационных дефектов Si, с целью придания кристаллам специфических свойств, определяемых ассоциациями дефектов. Проанализирована роль в дефектообразовании таких факторов, как (1) химическая активность элемента, ион которого имплантируется в Si, (2) энергия ускорения ионов, (3) доза имплантируемых ионов, (4) плотность ионного тока и (5) температура пластины Si при облучении, температура отжига, скорость нагрева и охлаждения пластин, атмосфера отжига. Кроме того, показана роль ряда внешних дополнительных воздействий, среди которых особое внимание уделено фотовозбуждению электронной подсистемы Si на стадии имплантации ионов.

Рассмотрен ионно-лучевой метод формирования дифракционной решетки на поверхности КНИ структуры. С точки зрения технологии планарной оптики важно, что решетка уже механически сопряжена с основой в процессе ионного распыления слоя кремния КНИ структуры и является её органической частью.

Обзорная глава завершается тремя выводами, определяющими дальнейшее содержание диссертационной работы.

Во второй главе проводится теоретическое исследование роста ансамбля частиц новой фазы в ионно-облученном Si. Рассматривается начальная стадия отжига, на которой коалесценция в ансамбле включений фазы блокирована высокой степенью пересыщения матрицы примесными атомами.

Развиваемая *в первом параграфе* феноменологическая теория химической стадии достехиометрического ионно-лучевого синтеза скрытого слоя новой фазы в твердом теле, основывается на известных эмпирических фактах. Бо́льшая часть имплантированных атомов образует пространственно неоднородный пересыщенный раствор в материале мишени и лишь незначительная их доля (обычно порядка процентов), вступая в химическое взаимодействие с атомами мишени, формирует преципитаты новой фазы. Распределение плотности преципитатов по глубине облученной области кристалла имеет немонотонный характер. Размер преципитатов не зависит от дозы имплантации; с ростом дозы увеличивается число преципитатов.

Эволюция системы при отжиге, когда примесные атомы становятся подвижными, описывается в терминах задачи диффузии в среде с неоднородно распределенным стоком, образованном совокупностью включений фазы.

Математическая формулировка теории основана на дальнейшем развитии метода и аппарата, предложенного ранее для описания особенностей фазовых превращений пересыщенного примесью металла. Метод последовательных физических приближений позволяет получить приближенные аналитические решения нелинейного уравнения теории.

Проводится сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными по достехиометрическому ионно-лучевому синтезу скрытого слоя оксида и нитрида кремния в кристаллах кремния.

Во втором параграфе развивается теория роста тройной фазы на затравках двух бинарных фаз, появляющихся в кремнии при внедрении двух типов химически активных ионов. Выводится приближенное аналитическое решение системы нелиней-

19

ных уравнений теории, описывающих диффузию двух типов примесных атомов в среде с неоднородным пространственным распределением конкурирующих стоков. Обсуждаются физические причины повышения эффективности синтеза тройной фазы оксинитрида кремния.

В третьем параграфе показано, что эффективность синтеза оксинитрида кремния может быть дополнительно повышена за счет выбора энергий ускорения ионов азота и кислорода, т.е. вариации взаимного пространственного расположения профилей концентрации атомов реагентов и их распределенных стоков.

В четвертом параграфе показано, что фотовозбуждение электронной подсистемы Si , проведенное на имплантационной стадии ионно–лучевого синтеза скрытого слоя оксинитрида кремния, позволяет избавиться от включений фазы в приповерхностном слое Si после отжига структуры.

В третьей главе проводится исследование фотостимуляции квазихимических реакций между дефектами, внесенными в кристалл Si ускоренными ионами. В первом параграфе анализируется образование вакансионных комплексов в Si, облучаемом ускоренными ионами в условиях фотовозбуждения, и развивается модель эффекта подавления образования дивакансий фотовозбуждением. В модели рассматривается квазихимический этап накопления радиационных дефектов. Во втором параграфе на основе уравнений развитой модели исследовано влияние фотогенерированных носителей заряда на потоки вакансий, рожденных в Si ускоренными ионами. Показано, что с ростом интенсивности фотовозбуждения основная доля вакансий приобретает отрицательный заряд и втягивается в центральную часть ионно-облученного слоя n-Si, где эффективность образования дивакансий уменьшается из-за кулоновского отталкивания одноименно заряженных вакансий.

Какова роль химической природы ионов в образовании простейших комплексов первичных радиационных дефектов, порожденных этими же ионами; зависит ли эффективность фотостимуляции дефектообразования от массы ионов и интенсивности фотовозбуждения полупроводника – ответ на эти вопросы получен в *третьем naраграфе* главы на основе экспериментальных исследований.

В четвертом параграфе обсуждаются результаты по фотостимулированию ионнолучевого синтеза скрытого слоя оксинитрида кремния в Si. В частности, объяснено отсутствие кислорода в приповерхностном слое Si, облученного ионами кислорода в "темновом" режиме с последующим внедрением ионов азота "на свету".

В четвертой главе проводится теоретическое изучение классических оптических

мезоскопических эффектов при многократном рассеянии оптического волнового излучения на периодической поверхностной и объемной диэлектрической структурах. Подчеркивается, что отсутствие до недавнего времени единого подхода к рассмотрению рассеяния электромагнитных волн на поверхностных и объемных диэлектрических структурах препятствовало детальному исследованию резонансных эффектов на границах реальных опто-электронных устройств, характеризуемых сложной и неоднозначной структурой. Серьезной попыткой единообразного описания объемного и поверхностного рассеяния электромагнитных волн можно считать метод "трансфер матриц", согласно которому рассеивающая среда виртуально расслаивается на систему слоев из отдельных рассеивателей.

В первом параграфе главы излагается метод "соотношений переноса", вбирающий в себя методологию подхода "трансфер матриц", но учитывающий неизбежное рассечение рассеивателей при расслоении переходной области границы раздела реальных оптоэлектронных устройств.

Рассматривается слой двумерной неоднородной изотропной диэлектрической среды с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon(x, z)$ ; плоскость xy декартовой с.к. находится на поверхности слоя среды. Электрический вектор падающей из окружающей среды с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon^{bac}$  в плоскости падения xz волны параллелен оси y (ТЕ поляризация). Среда виртуально расслаивается на n элементарных слоев, перпендикулярных оси z, с зазорами между ними. Каждый элементарных слой рассматривается как двумерная неоднородная диэлектрическая среда, рассеивающие свойства которой описываются эффективным рассеивающим потенциалом.

Использование правила Ватсона по композиции операторов рассеяния системы рассеивателей приводит к смешанной системе точных операторных уравнений – соотношений переноса – для операторных волновых коэффициентов отражения и прохождения системы *n* элементарных слоев и операторных волновых амплитуд волн в зазорах между слоями.

Исключив из соотношений переноса волновые амплитуды волн в зазорах между слоями, получена замкнутая система рекуррентных уравнений, описывающих изменение волновых коэффициентов отражения и прохождения системы n - 1 элементарных слоев при добавлении *n-ого* элементарного слоя. Кроме того, получена замкнутая система уравнений для операторных волновых амплитуд волн в зазорах между элементарными слоями (уравнения для "локальных полей").

Показано, что решение системы рекуррентных уравнений для изменения волно-

21

вых коэффициентов отражения и прохождения системы слоев с добавленным слоем, выражается через оператор "фундаментальная трансфер матрица", представленный в терминах операторных волновых коэффициентов отражения и прохождения одного элементарного слоя. Кроме того, операторные волновые амплитуды волн в двух соседних зазорах связаны между собой посредством той же самой "фундаментальной трансфер матрицы".

Во втором параграфе главы из системы рекуррентных уравнений для коэффициентов отражения и прохождения системы n элементарных слоев с добавленным слоем получены обобщенное дифференциальное уравнение Риккати в конечных разностях для операторного волнового коэффициента отражения и обобщенное дифференциальное уравнение для операторного волнового коэффициента прохождения "усеченной" поверхностной или объемной диэлектрической структуры с параметром погружения вдоль оси z и заданными "начальными" условиями.

В третьем параграфе вводятся две модели периодической структуры : гофрированная поверхность с профилем в виде периодической функции z = f(x) с треугольной ячейкой и система диэлектрических цилиндров, лежащих параллельно плоской границе раздела xy свободного пространства и среды, ориентированных по оси y и эквидистантно расположенных вдоль оси x. Использование условия периодичности поверхности раздела сред позволяет ввести представление дискретного набора волн типа волн Блоха, после чего операторное дифференциальное уравнение Риккати принимает вид матричного уравнения. Проведены численные расчеты матричного уравнения Риккати для периодической поверхностной структуры и аналогичного уравнения для периодической объемной структуры.

## 1 Многослойные структуры микро– и оптоэлектроники

## 1.1 Перспективные структуры микро- и оптоэлектроники : материаловедческий аспект и оптико-физические явления

Функциональное назначение микро- и оптоэлектроники состоит в аккумуляции, обработке, визуализации, хранении и передаче информации. Техническую основу этих процессов определяют конструктивно-технологические концепции современной микроэлектроники : планарная геометрия конструкций, интеграция элементов и функций, применение методов групповой обработки, таких как эпитаксия, литография, нанесение тонких пленок, ионная имплантация, диффузия, плазмохимия. Причем, если в конце 80-x годов существовало представление о том, что максимальный эффект даст "оптика, управляемая электроникой" [8], т.е. переход к оптическим системам (оптопары, оптические переключатели, пространственно-временные модуляторы света – управляемые транспаранты, бистабильные оптические элементы, фиксирующие поле излучения запоминающие среды и др.), в которых электроника выполняет только вспомогательные функции по управлению оптическими свойствами материалов, то через десять лет достигнуто понимание разграничения областей применения электронных и оптических технологий [7]. Коль скоро, согласно этому разграничению, обработка информации должна осуществляться оптическими и электронными методами и средствами, а передача – с применением оптики и элементной базы квантовой электроники, то на первый план выходит т.н. интегральная оптика [см., например, 8], то есть раздел оптоэлектроники, связанный с изучением и использованием генерации, распространения и преобразования электромагнитных волн оптического диапазона в тонкопленочных световодах, образующих интегральные устройства совместно с тонкими оперирующими электронами слоями. Соответственно наличию слоев, оперирующих фотонами или электронами, физическую основу функционирования такого рода интегральных устройств составляют две совокупности процессов. Во-первых, это электронные методы и средства обработки информации, основанные на стандартных элементах микроэлектроники. Отметим, что одним из основных способов создания таких элементов является, как известно, метод ионной имплантации, физические основы применения которого составляют научное направление, известное как радиационная физика полупроводников [см., например, 26, 24]. Во-вторых, это волновые процессы в плоских оптических микро-

23

световодах (диэлектрических или полупроводниковых) – процессы, совокупность которых составляет содержание научного направления, лежащего в рамкам интегральной оптики и именуемого как "планарная оптика" [8]. Термин этот подчеркивает не только геометрию световодов, но и факт широкого использования процессов планарной технологии микроэлектроники (эпитаксия, ионная имплантация, диффузия, литография).

Процессы рассеяния оптического излучения на объемных и поверхностных неоднородностях среды микросветоводов составляют суть планарной оптики. Они особенно важны для эффективного решения проблемы ввода-вывода оптического излучения – одной из ключевых задач интегральной оптики в целом. Перспективным решением проблемы является дифракционный ввод излучения, осуществляемый посредством создания дифракционной решетки на поверхности микросветовода (описание различных способов ввода-вывода см., например, [8], [9], или [34]). Очевидно, что микросветовод, одна или обе границы которого являются дифракционной решеткой, лежит в ближней области по отношению к решетке, где принципиально существенны процессы взаимной трансформации однородных и неоднородных волн (бегущих волн и ближних полей), что и должно быть учтено при расчете оптических свойств подобного рода структур.

Рассмотрим некоторые примеры перспективных многослойных оптоэлектронных структур. Среди их большого разнообразия выберем те, которые выполнены, по большей части, на основе структур, схематично показанных на Рис. 1.1. (стр.25) и называемых структурами Кремний-На-Изоляторе (КНИ). Выбор основан на том факте, что изготовление микроэлектронных элементов в тонком ( $0.1 \div 0.2$  мкм) слое Si КНИ структур, отсеченном от основного объема кристалла слоем диэлектрика ( $0.2 \div 0.4$  мкм), позволило достичь существенного прогресса по ряду ключевых вопросов микроэлектроники, отмеченных на стр. 7. При этом, преимущества КНИ технологии столь значительны, что по крайней мере треть мирового производства микроэлектронных приборов будет осуществляться уже в ближайшее время на основе КНИ структур, а не на обычных пластинах Si [36]. Заметим, что одним из методов формирования КНИ структур является ионно-лучевой синтез скрытого диэлектрического слоя в Si, который и будет подробно исследован в следующей главе. Здесь же рассмотрим КНИ материал с другой стороны, с точки зрения задач планарной оптики.

Скрытые от поверхности кристалла слои диэлектрической фазы, создаваемые в



Рис. 1.1.: Иллюстрация структуры кремний-на-изоляторе (КНИ), полученной методом имплантации ускоренных ионов в Si : скрытый слой имеет состав  $SiO_2$  при внедрении ионов кислорода, состав  $Si_3N_4$  при внедрении ионов азота и тройной состав  $Si_xO_yN_z$  при имплантации обоих типов этих ионов.



Рис. 1.2.: Структуры кремний на изоляторе в качестве микросветоводов [11, 35, 10]

Si, обычно являются слоями диоксида кремния  $SiO_2$ , нитрида  $Si_3N_4$  или оксинитрида кремния  $Si_x N_y O_z$ . В то же время, эти вещества рассматриваются как материал плоских микросветоводов с малыми потерями энергии захваченного в них оптического излучения. Причем, для оптической изоляции световода от кремния, служащего основой для всей интегральной структуры и являющегося материалом оптически более плотным, т.е. имеющим бо́льший по величине показатель преломления, по сравнению с его перечисленными производными, на практике используются слои нитрида и оксинитрида в "обкладках" слоев оксида кремния (см., например, [10]). Так, в работе [11] были представлены первые экспериментальные результаты по ионнолучевому синтезу т.н. стоговых КНИ структур Si-слой  $/SiO_2/Si_xO_yN_z/Si_3N_4$  (или SiO<sub>2</sub>) /Si-матрица. А позже [10] показано, что слой оксинитрида кремния (показатель преломления n=1.720), в обкладках оптически более мягкого окисла (n=1.457), является хорошего качества световодом в ближней ИК области  $\lambda = 1.54$  мкм (для справки укажем, что частота  $\nu = 1.95 \times 10^{14}$  Гц, соответствующая длине волны  $\lambda = 1.54$  мкм, называется главной или основной телекоммуникационной частотой, т.к. вблизи этой частоты находятся и минимум поглощения, и минимальная дисперсия поглощения большинства оптических волокон [9]). Это означает, что скрытый диэлектрический слой КНИ структуры не только существенно улучшает характеристики электронных компонент, выполненных в слое Si над диэлектриком, но и выполняет функцию световода (Рис. 1.2.(а) на стр.25). Заметим, что световодом может быть не только диэлектрик КНИ структуры (а из диэлектрических слоев КНИ структур не только окисел, но и нитрид кремния  $Si_3N_4$  с показателем преломления n=2.1 на длине волны  $\lambda = 1.54$  мкм [10]), но и слой Si. Например, последовательной имплантацией в Si ионов  $O^+$  с энергиями 90 кэВ (8  $\times$  10<sup>17</sup> – 1.6  $\times$  10<sup>18</sup> см<sup>-2</sup>) и 2 МэВ (5.5  $\times 10^{17} - 2 \times 10^{18}$  см<sup>-2</sup>) была синтезирована стоговая структура Si-слой  $/SiO_2/Si$ слой  $/SiO_2/Si$ -матрица, в которой световодом для  $\lambda$ =1.54 мкм (~ 0.8 эВ) является пленка  $Si \ (n = 3.479 \ [37])$  в обкладках двух скрытых от поверхности слоев  $SiO_2 \ (n$ = 1.457) (Рис. 1.2.(б)) [35].

Оптические характеристики планарных микросветоводов могут быть модифицированы обычными технологическими приемами. Например, уменьшение потерь энергии оптического излучения возможно при его удержании в некотором канале внутри световодного слоя, вдали от его поверхностей. Такого рода канал существует при наличии немонотонной зависимости показателя преломления материала поперек слоя (т.н. градиентные световоды). Напомним, что для удержания, например, попереч-

ной электрической моды нулевого порядка  $TE_{\circ}$ , в слое с более высоким показателем n достаточно контраста  $\Delta n \sim 1\%$  по отношению к окружению [38]. Диэлектрический контраст может быть получен и как следствие неоднородности материала по сечению слоя, и как результат взаимодействия вещества волновода с сильным полем. Нелинейные оптические эффекты в сильных полях в данной работе не рассматриваются. Тем не менее, отметим, что посредством облучения кварцевого стекла SiO<sub>2</sub> ускоренными ионами золота с последующим отжигом [39] может быть создан планарный микросветовод в виде ансамбля преципитатов золота размером от 5 до 30 нм, занимающих 5% объема слоя  $SiO_2$  толщиной 0.5 мкм на глубине 0.85 мкм от поверхности стекла, имеющий кубичную нелинейную восприимчивость  $\chi^{(3)}$  в 200 раз большую, чем восприимчивость того же стекла, но выращенного из расплава с золотом. Столь значительное увеличение кубичной восприимчивости обусловлено высокой плотностью преципитатов золота, недостижимой другими методами кроме ионной имплантации. С точки зрения нелинейно-оптического изменения показателя преломления изотропной кубической,  $\chi^{(2)}=0$ , среды, определяемого в случае безинерционного локального отклика на световое поле E как [40]  $n = \sqrt{1 + 4\pi P/E}$ , где  $P = \kappa^{(1)}E + \kappa^{(3)}E^3$ ,  $\kappa^{(1,2,3)}$  – это линейная, квадратичная и кубическая поляризуемости, пример кварцевого стекла с включениями золота не совсем удачен, что и отмечается авторами работы [39]. Величина  $\chi^{(3)}$  все же столь мала,  $\chi^{(3)} \sim 1 \times 10^{-12}$ см $^3/$ эрг, что в полях  $I\sim 10^9~{\rm Bt/cm^2}\,=\,10^{16}~{\rm CFC}$ Э (для сравнительной оценки мощности лазерного излучения приведем отношение напряженности поля  $E = \sqrt{8\pi I/c}$ , где с – скорость света в вакууме, в световой волне к напряженности внутриатомного поля  $E_{at} \sim e/a_B^2 \sim 2 \times 10^7$  СГСЭ, равное  $E/E_{at} \sim 10^{-4}$ ; здесь  $e = 4.8 \times 10^{-10}$  $C\Gamma C\Theta$ ,  $a_B = 0.5 \times 10^{-8}$  см – боровский радиус) вклад нелинейного слагаемого в показатель преломления  $n = n_{\circ} + n_2 I$  пренебрежимо мал (здесь  $n_{\circ} = 1.46$ , а  $n_2 =$  $16\pi^2 \chi^{(3)}/n_{\circ}c$  всего лишь ~  $10^{-14}$  см<sup>2</sup>/Вт). Однако, сам метод ионно-лучевой модификации оптических свойств материалов рассматривается авторами работы [39] как уникальный и будучи примененным к другим исходным веществам, способный дать великолепные результаты (действительно, сравните величины кубичной нелинейной восприимчивости кварца  $(SiO_2) \chi^{(3)} \sim 10^{-14} (\text{см}^3/\text{эрг})$  с восприимчивостью кремния ~  $10^{-8}$  (см<sup>3</sup>/эрг) или антимонида индия ~ 1 (см<sup>3</sup>/эрг)). Собственно применение метода имплантации ионов с последующим разращиванием ансамбля преципитатов новой фазы и послужило основанием для включения этого примера.

Вернемся, между тем, к "инженерии" градиентных микросветоводов. В работе

[41] методом химического осаждения из паровой фазы низкого давления (PECVD) сформирован на Si подложке микросветовод, состоящий из 57 слоев оксинитрида кремния  $Si_xN_yO_z$  с разной стехиометрией состава (см. Рис. 1.3. на стр.29) Весьма продуктивным оказался все тот же метод ионной имплантации. Так, посредством облучения ионами  $He^+$  и  $B^+$  [42], ускоренными до МэВ-ных энергий, успешно созданы микросветоводы в оптоэлектронных кристаллах  $LiNbO_3$ , кристаллическом кварце  $c - SiO_2$ , сапфире  $Al_2O_3$ , иттрий-алюминиевом гранате (YAG)[38, 43, 44] и в ферроэлектрических кристаллах  $KNbO_3$  и  $BaTiO_3$  [44, 45, 42]. Отметим, что радиационный способ практически единственен для ферроэлектрических оксидов в виду их химической инертности и низкой температуры структурных фазовых превращений.

В основе применения метода ионной имплантации лежит известный факт немонотонного распределения потерь энергии ускоренных ионов при их торможении в твердом теле [46] и, соответственно, немонотонном пространственном распределении (как говорят профиле) концентрации радиационных дефектов. Согласно результатам работы [16], профиль изменения показателя преломления диэлектрических кристаллов повторяет распределение потерь энергии ионов в упругих столкновениях с атомами этих кристаллов. Причем, тормозящиеся ионы нарушают упорядоченность локальной области кристаллов, что обуславливает уменьшение индекса рефракции в этой области, и напротив, уплотняют аморфный а –  $SiO_2$ , что приводит к увеличению его показателя (см. рис. 1.4. на стр.29). Зависимость показателя преломления *n* различных аллотропных модификаций диоксида кремния от его плотности  $\rho$ , Hubner [47], используя результаты работы Wemple [48], записал в виде эмпирической формулы вида

$$\frac{n^2-1}{\rho} = \frac{n_{\alpha}^2-1}{\rho_{\alpha}} = \text{Const},$$

где индекс  $\alpha$  относится к  $\alpha$ -кварцу, т.е.  $n_{\alpha} = 1.549$ ,  $\rho_{\alpha} = 2.65$  г/см<sup>3</sup>. Здесь необходимо уточнить, что если уменьшение показателя преломления диэлектрических кристаллов (не только диоксида кремния), облученных ускоренными частицами, является общей закономерностью, то увеличение показателя аморфного а  $-SiO_2$  – явление исключительное [38, 43]. Отметим еще одну возможность, предоставляемую имплантационным методом : локальный канал внутри световодного слоя может быть создан на разном расстоянии от его границ посредством простого изменения энергии ускорения ионов [см., например, 42].

Так как имплантация приводит к уменьшению показателя преломления облученной области кристаллов, то микросветоводом является малоповрежденная при



Рис. 1.3.: Иллюстрация плоского многослойного микросветовода с линейным изменением показателя преломления по толщине световода [41]



Рис. 1.4.: Уменьшение показателя преломления n ( $\lambda = 575$  нм) ионно-облученного кристалла кварца (с- $SiO_2$ ) и увеличение n аморфного а- $SiO_2$  с ростом упругих потерь энергии ускоренных ионов  $B^+$ ,  $N^+$ ,  $Ne^+$ ,  $Ar^+$  и  $Kr^+$  [38].

МэВ-ных энергиях ионов приповерхностная область, толщиной в несколько микрон. Более глубокая разупорядоченная область с меньшим показателем является оптическим барьером. Очевидно, что формирование нескольких вложенных барьеров возможно посредством изменения энергии ускорения ионов [42]. Таким способом и были получены двойные микросветоводы дя смешения оптических сигналов в кварце  $c - SiO_2$  и ниобате лития  $LiNbO_3$  [49].

В связи с применением метода имплантации ускоренных ионов, необходимо отметить следующее обстоятельство. Как известно, ускоренные частицы теряют энергию в твердом теле в процессах упругого и неупругого рассеяния на атомах мишени. В случае малых доз ионов, изменение индекса рефракции кристаллов по глубине облученной области хорошо описывается профилем упругих потерь ионов  $He^+$  [16, 44]. Однако, при дозах бо́льших  $10^{15}He^+/cm^2$  необходимо учитывать еще и ионизационные потери ионов, по крайней мере для кристаллов  $KnbO_3$  [44].

Естественным стремлением при разработке интегральных оптоэлектронных устройств является органическое включение в них оптически активных, т.е. излучающих, областей. В этом отношении комбинация материалов  $Si-SiO_2$  изначально уступает отмеченной во введении паре GaAs-AlAs по простой причине наличия прямой запрещенной зоны у GaAs (непрямая запрещенная зона Si обуславливает низкую квантовую эффективность излучательных переходов). Однако, сплав GaAlAs не излучает на основной телекоммуникационной частоте  $\lambda \sim 1.54$  мкм (см. стр.26), что, совместно с более сложным методом получения арсенида галлия, уравняло шансы этих двух композиций в технологическом плане, в смысле необходимости модификации свойств. Конечно, непрямая зона является принципиальным ограничением эффективности люминесценции Si. Тем не менее, к настоящему времени это затруднение, по-видимому, обойдено на основе исследований, которые можно объединить в четыре группы :

- легирование Si и  $SiO_2$  ионами эрбия; эмиссия фотонов с длиной волны  $\lambda \sim 1.54$ мкм при внутриатомных переходах атомов Er [50, 51]; фотолюминесценция углерода в Si, облученном ионами  $He^+$  [52];
- квантово-размерные эффекты в пористом Si (анодное травление) и пористом SiO<sub>2</sub>; электролюминесценция в диапазоне от 650 до 800 нм [13, 53, 54]; фотолюминесценция нанокристаллов Si в SiO<sub>2</sub> [14] и модификация интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов методом ионной имплантации [15];

- создание SiGe сверхрешетки с псевдопрямой запрещенной зоной, эмитирующей фотоны λ = 1.3 мкм [55];
- ионно-лучевой синтез частиц и слоев прямозонных силицидов в кремнии : β-FeSi<sub>2</sub> [56] и Ru<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> [57] – электролюминесценция при комнатной температуре на длине волны 1.5 мкм. Заметим, что была предпринята попытка создания скрытого слоя GaAs посредством имплантации в Si ионов As<sup>+</sup> и Ga<sup>+</sup> [58]. Однако, попытка оказалась неудачной, т.к. почти 90% внедренного Ga и 60% As диффундировали при отжиге к поверхности Si, где и окислялись.

Интенсивные поиски способов получения оптически активных областей в Si подтолкнули и поиск новых материалов, пригодных для транспортировки оптических сигналов и их обработки без преобразования в электрическую форму. Весьма обещающими оказались полимерные пленки и структуры типа фотонных кристаллов. Сравним, для примера, два типа плоских микросветоводов – обычный кварцевый и полимерный. Из кварцевых микросветоводов выберем пленочный SiO<sub>2</sub> световод на Si подложке, представляющий собой твердый раствор SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> и имеющий минимальные потери в классе световодов такого рода. Пленка с составом SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (50%) толщиной ~500 нм имеет потери оптического излучения на субмикронных длинах волн, в данном случае на длине  $\lambda = 514.5$  нм, порядка ~1.5 Дб/см [59]. В то же время, световоды из полимеров (полиметилметакрилат РММА, полистерен РS, акрилонитрил), нанесенных в виде пленок на Si, GaAs или InP подложку, имеют значительно меньшие потери оптического излучения в диапазоне длин волн  $\lambda=375$  – 750 нм. При толщине пленки порядка 1 мкм потери составляли 0.6 Дб/см, но возрастали до 3.7 Дб/см с увеличением толщины пленки (смесь стерена и акрилонитрила) до 15 мкм (см., например, [60, 61]).

Помимо малых потерь излучения, притягательным свойством полимеров является их совместимость с большинством используемых на практике диэлектрических и полупроводниковых материалов, а также простота обработки, в частности, относительная простота реализации дифракционного ввода-вывода оптического излучения в субмикронной области длин волн. На Рис. 1.5. (стр.32)показана схема одного из вариантов оптического связывания [41] падающего излучения ( $\lambda = 0.6328$  мкм) с микросветоводом из  $Si_xO_yN_z$ , осуществляемого посредством дифракционной решетки, созданной методом электронно-лучевой литографии в пленке РММА. Заметим, что эффективность оптического связывания падающего излучения с волноводом по схеме рис. 1.5. зависит от нескольких варьируемых на практике параметров : перио-



Рис. 1.5.: Пример дифракционного ввода оптического излучения ( $\lambda = 0.6328$  мкм) с помощью дифрационной решетки, выполненной электронно–лучевой литографией на слое полимера (PMMA)[41]



Рис. 1.6.: Схематическое изображение фотонного кристалла (полоска Si с цилиндрическими протравами), изготовленного на основе структуры кремний на изоляторе (КНИ). Структурный дефект фотонного кристалла – это отсутствие в средней части полоски Si одного из протравов (пояснения к этому рисунку см. на стр.34).

да решетки, показателя преломления полимера и оксинитрида кремния. К примеру, показатель преломления полимера, особенно смеси РММА и PS, меняется с составом смеси от 1.5 и до 1.62 [60], а показатель оксинитрида кремния изменяется с составом в пределах 1.52 ÷ 1.8 (см. рис. 1.3. на стр. 29).

Значительно более сложной задачей оказалось формирование из полимеров периодических ограниченных объемных структур с периодом порядка длины волны видимого света, имеющих в электромагнитном спектре запрещенную зону в диапазоне частот видимого света. Тем более, что для практических целей как правило необходимо легирование (дальнейшая аналогия с полупроводниками) фотонных кристаллов лефектами [4, 62], которые могут быть точечными и протяженными (линейными, планарными и объемными). Точечный дефект может быть вакансионного типа (отсутствие одного из регулярно расположенных рассеивателей), междоузельного типа (вставка дополнительного рассеивателя между длижайшими узлами решетки) и дефектом типа замещения (в одном из узлов решетки фотонного кристалла находится рассеиватель с другим индексом рефракции, размером или формой)[62]. Точечный дефект обуславливает появление локализованных фотонных состояний в запрещенной зоне фотонной структуры. Точечный дефект вакансионного типа или несколько вакансий, образующих объемный дефект типа микропоры, функционируют как микрорезонатор. Линейная последовательность точечных дефектов образует, за счет перекрытия локализованных фотонных состояний, волновод, принципиально не имеющий потерь. И последний тип, планарные дефекты, рассматриваются в технологическом аспекте как совершенные зеркала. Необходимо подчеркнуть принципиальное отличие световодов, сформированных в фотонных кристаллах, от их волоконных аналогов (фибров) и диэлектрических планарных микросветоводов. Это отличие хорошо проиллюстрировано в [4]. Как известно, волоконная оптика основана на эффекте полного внутреннего отражения. При сильном изгибе оптоволокна угол падения излучения на его поверхность может выйти из конуса углов полного внутренного отражения, что немедленно скажется на потерях энергии транспортируемого излучения. Этого дефекта абсолютно лишены волноводы в фотонных структурах. Действительно, в основе фотонных кристаллов лежит явление брэгговского рассеяния излучения на периодически расположенных рассевателях, характеризуемых достаточно большим диэлектрическим контрастом по отношению к окружающему их пространству. В результате брэгговской дифракции, электромагнитное излучение из некоторого частотного диапазона вообще не может распространяться

по любому направлению внутри кристалла. Это означает, что падающее извне излучение отражается, а внутри кристалла интенсивность поля экспоненциально спадает. Либо поле излучения некоторого внутреннего источника (или захваченное в световод излучение) оказывается локализованным в виде ближних полей вокруг источника (или вокруг световода). Собственно говоря, рассуждения такого рода, но с разными целями, и привели Eli Yablonovitch [63] и Sajeev John [64] к введению понятия фотонной структуры. Yablonovitch предложил использовать некоторые искуственные структуры с 3D периодическим рельефом диэлектрической проницаемости для подавления спонтанной эмиссии в полупроводниках и стимулированной эмиссии в полупроводниковых лазерах. Согласно его рассуждениям, если край электронной зоны полупроводника перекрыть запрещенной зоной электромагнитного спектра фотонной структуры, то излучательная рекомбинация электронов и дырок будет запрещена, т.к. будет запрещено распространение в любом направлении фотона с чатотой, лежащей внутри запрещенной зоны [63]. John подошел к системе упорядоченных в пространстве рассеваителей с достаточно большим диэлектрическим контрастом с точки зрения проблемы сильной локализации света. Коль скоро брэгговская дифракция приводит к появлению запрещенной зоны в электромагнитном спектре фотонных структур, то система геометрически упорядоченных в объеме рассеивателей. имеющих действительную и положительную величину диэлектрической приницаемости, в сочетании с умеренным локальным разупорядочением является средой, в которой возможно наблюдение экспоненциального спада интенсивности электромагнитного поля по мере увеличения расстояния от источника [64].

После этого небольшого отступления, вернемся к практическим приложениям фотонных структур и рассмотрим пример микросветовода с дефектом типа вакансии, изготовление которого осуществляется по КНИ технологии. На рис. 1.6. (см. стр.32) схематически изображена структура, представляющая собой суперпозицию полосчатого диэлектрического микросветовода с фотонной структурой [5]. Изображенная структура изготовлена из КНИ материала (0.2 мкм Si слой на 1.0 мкм SiO<sub>2</sub> слое) с помощью методов рентгеновской и электронно–лучевой литографий с последующим плазменным травлением Si и SiO<sub>2</sub>. Полученная после травления полоска Si, длиной 1.5 мм, имеющая расположенные через каждые 0.42 мкм цилиндрические протравы радиусом 0.1 мкм, отражает излучение, падающее на ее торец, из диапазона 1.3 – 1.7 мкм. Однако, структурный дефект типа вакансии, создает в запрещенной зоне фотонного кристалла, называемого авторами [5] одномерным, разрешенный уровень с максимумом пропускания ~90% на длине волны 1.56 ± 0.4 мкм, т.е. на основной частоте телекоммуникаций (1.54 мкм).

Обратимся теперь к более сложным фотонным структурам и новым возможностям, связанным с тем, что имеется уже не один ряд периодически расположенных рассеивателей (цилиндров или сфер), а несколько рядов. Очевидно, что дефекты двумерной периодической объемной ограниченной структуры могут быть расположены в разных пространственных областях. Наличие таких областей приведет к появлению нескольких локальных геометрических путей (локальных световодов) для оптического излучения, в общем случае с разными длинами волн, и обусловит возможность обработки оптических сигналов без их преобразования в электрическую форму (см., пример мульти– и демультиплексирования сигналов на основе структур из упорядоченных цилиндров в [62]). В главе 4 диссертации будет приведен расчет оптических свойств структур из упорядоченных цилиндров. А здесь рассмотрим пример применения периодической объемной структуры в виде монослоя упорядоченных на длине волны видимого света сферических рассеивателей.

Авторы работы [65] модифицировали оптические свойства плоской поверхности микросветовода из SiO<sub>2</sub> путем создания на поверхности периодического рельефа (см. рис. 1.7. на стр. 36). Причем, рельеф создан оригинальным методом нанесения на поверхность SiO<sub>2</sub> в электрическом поле, перпендикулярном к поверхности окисла [66], монодисперсной 1% суспензии частиц латекса со средним диаметром d = $495 \pm 10$  нм и показателем преломления n = 1.59. Результатом такого метода нанесения является формирование на поверхности микросветовода монослоя коллоидного кристалла из частиц латекса гексагональной упаковки с параметром решетки  $\Lambda =$ 422 нм, что приблизительно равно  $\Lambda = \sqrt{3}/2d$ . Как показано в [65], эффективность захвата энергии падающего оптического излучения в микросветовод (оптического связывания) зависит от угла падения излучения  $\theta$  и обусловлена взаимодействием оптических мод в 2D коллоидной решетке и микросветоводе, согласно закона согласования фаз  $\overline{k}_i + \overline{k}_g = \overline{k}_w$ . Здесь  $\overline{k}_i, k_i = (2\pi/\lambda)\sin\theta - x$ -компонента волнового вектора падающего излучения в микросветоводе,  $\overline{k}_g, \, k_g = (2\pi/\Lambda)$  – вектор обратной решетки коллоидного кристалла,  $\overline{k}_w, k_w = (2\pi/\lambda)n^*$  – вектор собственной моды микросветовода с показателем преломления  $n^*$ . Также, в [65] показано, что изменение угла  $\theta$ может привести к изменению направления распространения захваченного в световод излучения (направления обозначены на рис. 1.7. как  $k_{w1}$  и  $k_{w2}$ ). Возможность изменения направления следует из зависимости модуля *х*-компоненты волнового вектора




Рис. 1.7.: Пример [65] микросветовода с поверхностью, оптические свойства которой модифицированы посредством формирования одного слоя коллоидного кристалла из сферических частиц латекса. Оптическое излучение с длиной волны 633 нм, сфокусированное линзой в пятно диаметром 150 мкм, захватывается в микросветовод, согласно закона согласования фаз (см. векторную диаграму), и распространяется по нему в двух направлениях, в зависимости от угла падения  $\theta$  излучения на структуру.

падающего излучения  $k_i = (2\pi/\lambda) \sin \theta$  от угла падения излучения  $\theta$  и закона согласования фаз. Эти же причины обуславливают и возможность разделения по длинам волн немонохроматического излучения, падающего на структуру.

Приведенные примеры интегральных устройств очевидно удовлетворяют требованиям конструктивно-технологических концепций микроэлектроники. Формируются они методами планарной технологии при возможности групповой обработки исходных материалов, а элементы и функции – интегрированы. Действительно, скрытый диэлектрический слой КНИ структур может выполнять две функции : осуществлять электрическую изоляцию тонкого активного слоя Si от основного объема кристалла и служить проводником оптического излучения. При этом, полоска Si на диэлектрике является световодом тоже, а если модифицировать ее регулярными протравами, например, цилиндрической формы, то такая полоска проявляет свойства фотонного кристалла (на практике – это фильтрация излучения, одномодовый микрорезонатор, стимуляция или подавление спонтанной эмиссии атомов). Далее, объединение планарного микросветовода с одномерной или, более того, двумерной дифракционной решеткой позволяет осуществлять не только эффективное оптическое связывание падающего извне излучения с микросветоводом, но и проволить узкозонную фильтрацию излучения, смещение монохроматических сигналов (мультиплексирование) и разделение по длине волны немонохроматических сигналов (демультиплексирование).

Кроме технологических аспектов, как известно, существует комплекс оптикофизических явлений, используемых в оптоэлектронике. Функциональная полнота этого коплекса определяется возможностью целенаправленного изменения параметров оптической волны, таких как амплитуда (интенсивность), фаза, частота, поляризация, направление распространения. Рис. 1.7. иллюстрирует механизм изменения направления распространения оптического излучения. В главе 4 на основе точного решения задачи дифракции на одномерной периодической поверхности раздела диэлектрических сред и двумерной объемной периодической диэлектрической структуре, показано изменение амплитуды, фазы и, опять же, направления распространения дифрагированного оптического излучения.

Необходимо отметить здесь еще одно обстоятельство. В той же главе 4 (см. стр.298) рассмотрен своеобразный резонанс, наблюдаемый при дифракции света на одномерной дифракционной решетке (случай ТЕ поляризации, когда электрический вектор падающей электромагнитной волны параллелен поверхности, формирующей

37

периодический рельеф решетки, и, как следствие, равна нулю составляющая электрического вектора, перпендикулярная невозмущенной поверхности решетки) в некотором дискретном наборе отношений глубины профиля решетки к длине падающей волны. Этот резонанс, вероятно, можно трактовать как возбуждение собственных мод полуоткрытого резонатора, считая каждую впадину решетки таковым. Если, при этом, рассматривать облучение решетки коротким импульсом, то возбуждение собственных мод означает захват части энергии падающего импульса и, как следствие, приведет к изменению во временном представлении формы отраженного от решетки импульса. Далее, возможно провести аналогию с одним из результатов совместных работ автора настоящей диссертации [67, 68, 69, 70, 71, 72] по исследованию распространения квазимонохроматического волнового пакета в дискретной случайно-неоднородной среде, состоящей из диэлектрических сфер, настроенных по несущей частоте пакета на резонансное рассеяние их объемной модой Ми. Резонансное рассеяние объемной модой Ми в простейшем случае означает, согласно [73], возбуждение колебаний в сфере при выполнении следующих двух условий  $2\pi r/\lambda \ll 1$ и  $2\pi r/\lambda_i \sim 1$ , где r – радиус сферы,  $\lambda$  – длина волны падающего излучения в пространстве вокруг сферы,  $\lambda_i$  – длина волны падающего излучения в материале сферы

$$\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega\sqrt{\varepsilon_{\circ}}}{C}, \qquad \frac{2\pi}{\lambda_i} = \frac{\omega\sqrt{\varepsilon_i}}{C},$$

где C – скорость света в вакууме,  $\omega$  – частота падающего излучения,  $\varepsilon_{\circ}$  и  $\varepsilon_i$  – диэлектрическая проницаемость окружающей сферу среды и материала сферы, соответственно. Возбуждаемые колебания можно рассматривать как обычные стоячие волны, удерживаемые внутри сферы вследствие большого коэффициента внутреннего отражения и затухающие из-за высвечивания и, конечно, истинного поглощения излучения. "Пленение" энергии излучения резонансными диэлектрическими сферами с последующим его высвечиванием приводит к тому, что во временном представлении форма импульса, диффузно отраженного, например, от полубесконечной среды из таких резонансных сфер или оптически тонкого слоя среды, задается перераспределением энергии из переднего фронта импульса в его задний фронт, подобно форме короткого электрического сигнала в цепи с индуктивностью [69, 71]. Проводимая аналогия состоит в задержке ("пленении") короткого импульса при его отражении от резонансной среды из сфер Ми и дифракционной решетки с определенным набором отношений глубины ее профиля к длине волны несущей частоты импульса. Из этой аналогии следует, что при некоторых условиях дифракционная решетка. так же как и случайная дискретная среда из сфер Ми, выполненных, например, из частиц полимера, может выполнять функцию оптического аналога электрической индуктивности, т.е. отсутствующего элемента оптоэлектроники.

## 1.2 Имплантационная технология формирования структур кремний на изоляторе : SIMOX, SIMNI и SIMON процессы

В 1966 году Watanabe и Tooi [74] сообщили о том, что при облучении Si ускоренными ионами кислорода, в кристалле появляется диэлектрический слой окисла кремния, отсекающий тонкую приповерхностную область полупроводника от его основного объема. Через три года, в 1969 году, Schwuttke и Brack [75] показали, что формирование изолирующих прослоек в Si не ограничено только фазой  $SiO_2$ , а могут быть получены скрытые слои нитрида кремния при внедрении ионов азота и слои аморфного Si, проявляющие диэлектрические свойства, при облучении ионами  $Si^+$ (см. также их более позднюю работу [76]). К сожалению, как пишет Izumi в ретроспективе КНИ технологии [77], ни Watanabe, ни Schwuttke с соавторами не увидели практической значимости полученных ими структур, в чем не откажешь группе российских исследователей [78]. Тем не менее, пристальный интерес к пластинам Si со скрытым (или, как пишут в русскоязычной дитературе, заглубленным или захороненным) слоем появился по всему миру после того как Izumi и др. [79] изготовили КМОП структуру на основе таких пластин. Они же и ввели в обиход аббревиатуру SIMOX, благозвучное сокращение от Separation by IMplanted OXygen.

Возможность значительного улучшения характеристик кремниевых приборов, получаемая просто за счет их изготовления не в обычном кристалле, а в слое Si КНИ структуры, подтолкнула работы по конструированию ускорителей ионов с большой величиной ионного тока (ионный ток ускорителей ионов образца 70-х годов составлял ~ 100 мкА и, поэтому, синтез скрытого слоя  $SiO_2$  в 100 мм пластине Si длился ~65 часов). После успешной разработки в 1986 году фирмой Eaton Corp. ускорителя ионов кислорода NV-200 с ионным током 100 мА, SIMOX процесс стал рассматриваться как достаточно дорогая, но уже коммерческая КНИ технология. В частности, к 1986 году SIMOX технология позволяла формировать КНИ структуры с 0.5 мкм толщиной скрытого слоя  $SiO_2$  и толщиной верхнего рабочего слоя Si в 0.2 мкм посредством облучения монокристалла Si, поддерживаемого при температуре  $T_{impl} \sim 550 \div 600$  °C, ускоренными до 200 кэВ ионами кислорода с дозой 2 × 10<sup>18</sup> O<sup>+</sup>/см<sup>2</sup>, ионным током до 100 мА, и последующего длительного (обычно более 2 часов) отжига при температуре выше 1300°С (например, при  $T_{an} \sim 1405$ °С, что достигалось подплавлением обратной стороны 400 мкм пластины галогеновыми лампами [80, 81]). Этот процесс был разработан на основе результатов серии экспериментов (см., например, [82, 83, 84, 85]) и обобщения этих результатов сначала в виде некоторой качественной [86] модели формирования слоя  $SiO_2$  в облученном ионами Si, а затем и в виде конкретных математических расчетов [87, 88, 89].

Качественные соображения состояли в следующем. Во-первых, термализованные в Si ионы кислорода мгновенно взаимодействуют с окружающими атомами кремния, образуя случайную сетку  $SiO_x$  ( $x \leq 2$ ). Во-вторых, как только достигается стехиометрия состава SiO<sub>2</sub>, что происходит изначально в некотором тонком слое вокруг наиболее вероятного пробега имплантируемых ионов, т.е. на глубине максимума распределения концентрации внедренных атомов, излишние атомы кислорода, термализующиеся уже в слое SiO<sub>2</sub>, мгновенно диффундируют к границам раздела этого слоя с Si, где и окисляют кремний. Мгновенный выход атомов кислорода из скрытого слоя окисла является удобным приближением, отражающим экспериментально обнаруженный эффект насыщения, состоящий в том, что концентрация кислорода при ионно-лучевом синтезе скрытого слоя SiO<sub>2</sub> никогда не превышает некоторую критическую величину, равную стехиометрической концентрации кислорода в окисле. Вообще говоря, концентрация насыщения зависит от условий имплантации, т.к. разные условия обуславливают формирование различных аллотропных модификаций окисла кремния, различающихся содержанием атомов кислорода (см. стр.42). Укажем здесь для примера концентрацию насыщения, равную  $4.66 \times 10^{22} \text{ O}^+/\text{сm}^3$ . В-третьих, длительный отжиг после облучения необходим только для устранения радиационных дефектов в кремниевом слое, т.к. атомы кислорода практически не диффундируют при отжиге, а лишь локально перераспределяются на самых ранних его стадиях [82]. Как следствие приведенных качественных соображений, первые модели высокодозного или как говорят стехиометрического синтеза скрытого слоя новой фазы (о формировании поверхностного слоя фазы при энергиях ускорения ионов менее 30 кэВ [90, 91, 92], см. ниже) состояли в модификации теории пробегов ускоренных ионов в аморфном твердом теле [93] (как отмечает Вавилов [27], правильнее было бы говорить о пробегах в отсутствие каналирования ионов, т.к. истинно аморфный Si отличается по плотности от монокристаллического).

Модификация теории пробегов была необходима для учета таких факторов как : (а) вертикальное распухание, т.е. утолщение, пластины *Si* при его внутреннем окислении, что обуславливает сдвиг максимума распределения пробегов ионов; (б) фак-

тическое торможение ускоренных ионов в многослойной мишени; (в) распыление поверхности кристалла ускоренными ионами. В частности, в работе [88] была предложена итерационная численная модель со следующей схемой расчета. Слой Si, толщиной  $Rp + 4\Delta Rp$ , где Rp и  $\Delta Rp$  – средний проективный пробег ионов кислорода в Si и дисперсия пробега, соответственно, подразделялся на элементарные слои по  $\Delta x_{\circ} = 5$  нм каждый. Полная доза имплантируемых ионов моделировалась последовательностью элементарных доз  $\Delta \Phi$ , величина которой определялась на основе обобщения известных к тому времени экспериментальных результатов как доза ионов, приводящая к распылению элементарного слоя  $\Delta x_{\circ}$  мишени. Таким образом, толщина распыленной части кристалла определялась числом итераций. Значения  $Rp, \Delta Rp$  и скошенности профиля пробегов ионов перерассчитывались посредством их интерполяции между значениями, характерными для Si и  $SiO_2$ , на основе величины средней концентрации кислорода в мишени. Процессы имплантации и диффузионного перераспределения кислорода в Si подагались независимыми. Кроме того. перераспределение атомов кислорода считалось мгновенным и описывалось как уширение профиля пробегов ионов, соответствующего каждой элементарной дозе  $\Delta\Phi$ 

$$(\Delta R p^{eff})^2 = (\Delta R p/2)^2 + (L/2)^2$$

где L – диффузионная длина атомов кислорода, величина которой уменьшалась в расчетах по мере увеличения дозы ионов и, следовательно, концентрации междоузельных атомов Si . Реальное значение этого свободного параметра модели изменялось в пределах от 200 до 100 нм при уменьшении среднего пробега ионов от 550 до 423 нм и соответствующего уменьшения дисперсии пробегов от 167 до 113 нм (изменение асимметрии профиля пробегов ионов составляло от 2.5 и до 1.5). Кроме того, изменению в модели подлежала и толщина *i*-го элементарного слоя кремния

$$\Delta x_i = \Delta x_\circ + n_{sq} \left( \frac{1}{n} - \frac{1}{n_{SiO_2}} \right) / 2,$$

что моделировало распухание Si при его окислении. Здесь n – атомарная плотность Si,  $n_{sq}$  – концентрация атомов кислорода на поверхности i-го слоя,  $n_{SiO_2}$  – атомарная плотность Si в  $SiO_2$  (или, что то же самое, молекулярная плотность окисла). И, последнее, при достижении уровня стехиометрии состава  $SiO_2$  на некоторой глубине кремниевой мишени, излишний кислород перераспределялся в ближайшую область Si, в которой это условие еще не было выполнено (эффект насыщения концентрации кислорода в растущем слое окисла кремния). Лучшее совпадение результатов расчетов с экспериментальными данными (профилирование методом SIMS - Secondary Ion Маѕѕ Spectroscopy, пластин Si после внедрения в них ионов кислорода с дозами (1÷ 3 × 10<sup>18</sup> см<sup>-2</sup> и энергией ускорения 200 кэВ) получено авторами [88] при значении атомарной плотности кремния в окисле  $\rho_{at} = 2.4 \times 10^{22}$  см<sup>-3</sup>, что соответствует плотности  $\rho = (M/A)\rho_{at} = (60/6.02 \times 10^{23})\rho_{at} = 2.4$  г/см<sup>3</sup> (на стр. 44 приведено меньшее значение плотности  $SiO_2$ , более близкое к плотности плавленного кварца), которая больше плотности плавленного кварца (vitrous silica,  $\rho = 2.20$  г/см<sup>3</sup>), но меньше плотности кристаллического кварца (низкотемпературный  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> имеет плотность  $\rho = 2.65$  г/см<sup>3</sup>, но при 573°С переходит в менее плотную  $\beta$ -форму с  $\rho = 2.49$  г/см<sup>3</sup>). Данные о плотности различных аллотропных форм  $SiO_2$  приведены, например, в оригинальной работе [47].

Как отмечено авторами только что рассмотренной модели, пространственное распределение концентрации (профиль) атомов кислорода в Si практически не изменяется после отжига, в экспериментах со сверхвысокими дозами имплантируемых ионов. В то же время, перераспределение кислорода в Si , которое описывалось в [88] подгоночным параметром, имеющим смысл диффузионной длины атомов кислорода, имеет существенное значение в случае имплантации меньших доз ионов, например, при моделировании эффекта насыщения (см. стр. 40). Причины, приводящие к пространственному перераспределению кислорода, а также и атомов Si, состоят в следующем : (a) вертикальное распухание Si при образовании слоя  $SiO_2$ (напомним, что отношение молекулярного объема окисла к атомарному объему Si составляет  $\Omega_{SiO_2}/\Omega_{Si} = 2.21$ ; (6) распыление атомов кислорода с поверхности мишени; (в) диффузия несвязанных с атомами Si (свободных) атомов кислорода. Распухание Si и распыление его поверхности приводит к появлению потока атомов Si относительно его поверхности, что обуславливает локальное изменение атомарной плотности кристалла. Именно эти положения и были заложены в основу дальнейших теоретических исследований [89, 94] (см. также обзор [95]), целью которых было детальное описание диффузионного перераспределения имплантированного кислорода и его химического связывания с кремнием на границах слоя  $SiO_2$ , а также вычисления локального изменения атомарной плотности Si.

Пространственное перераспределение атомов кислорода  $n_1(z,t)$  в Si и атомов самого кремния n(z,t) находилось в [89] из закона сохранения вещества

$$\frac{\partial n_1(z,t)}{\partial t} + \frac{\partial j_1(z,t)}{\partial z} = \nu(z,t)$$
(1.1)

$$\frac{\partial n(z,t)}{\partial t} + \frac{\partial j(z,t)}{\partial z} = 0, \qquad (1.2)$$

где z – глубина по нормали от поверхности кристалла Si, t – длительность облучения,  $j_1, j$  – плотность потока атомов кислорода и кремния в Si,  $\nu(z,t) = k_{impl}j_{impl}F$ ,  $j_{impl}$  – плотность ионного тока, F – распределение пробегов ионов кислорода в Si (обычно моделируется распределением Пирсона 4-го типа), константа  $k_{impl}$  находилась из условия нормировки плотности мощности объемного источника атомов кислорода  $\int_0^\infty \nu(z')dz' = j_{impl}$ . Исходя из экспериментальных данных об отсутствии сегрегации атомов в облученной области Si, авторы модели предполагали равенство отношений потоков и концентраций атомов кислорода и кремния

$$j_1(z,t) = \frac{n_1(z,t)}{n(z,t)} j(z,t) = x j(z,t)$$
(1.3)

в области "малых" концентраций атомов кислорода  $n_1 \leq 2n$ . Для решения системы 1.1–1.3 необходимо еще одно уравнение и авторы выводят взаимосвязь между концентрациями кислорода и кремния из следующих сооображений (для упрощения задачи авторы не рассматривают подвод "свободного" объема к месту реакции окисления кремния [96]). Пусть на каждый химически связанный с Si атом кислорода приходится объем  $2\Omega_1 = \Omega_{SiO_2} - \Omega_{Si}$ . Тогда объем молекулы  $SiO_x$  ( $x \leq 2$ ) равен

$$\Omega_{SiO_x} = \Omega_{Si} + x\Omega_1 = \Omega_{Si} + \frac{n_1(z,t)}{n(z,t)}\Omega_1.$$

С другой стороны  $\Omega_{SiO_x} = 1/n(z,t)$ . Объединение этих двух равенств дает четвертое уравнение

$$n(z,t)\Omega_{Si} + n_1\Omega_1 = 1, (1.4)$$

показывающее уменьшение концентрации атомов кремния при увеличении концентрации атомов кислорода в области  $n_1 \leq 2n$ . По мере набора дозы ионов кислорода, в Si появляется слой  $SiO_2$ , в котором выполняется обратное соотношение  $n_1 > 2n$ . В этом слое атомарная плотность Si аппроксимировалась авторами выражением  $n(z,t) = 1/\Omega_{SiO_2}$ . Как следствие, поток атомов кремния j зависел только от времени, j = j(t). Поток же излишних в  $SiO_2$  атомов кислорода записывался в виде суперпозиции потока, вызванного распуханием и распылением поверхности кристалла, с потоком, возникающим вследствие неоднородного пространственного распределения атомов кислорода

$$j_1(z,t) = \Omega_{SiO_2} n_1(z,t) j(t) - D_{eff} \frac{\partial}{\partial z} \left[ n_1(z,t) - \frac{2}{\Omega_{SiO_2}} \right]$$
(1.5)

Химическое взаимодействие излишнего в слое SiO<sub>2</sub> кислорода с кремнием на границе слоя окисла описывалось в предположении о реакции первого порядка с константой реакции k

$$|j_1| = k \left( n_1 - \frac{2}{\Omega_{SiO_2}} \right) \tag{1.6}$$

В равенстве 1.6 записан модуль потока, т.к. отток атомов кислорода происходит на обе границы скрытого слоя  $SiO_2$  .

Уравнения 1.1–1.6 решались в [89] численно относительно распределения концентрации атомов кислорода  $n_1(z,t)$  с начальным условием  $n_1(z,0) = 1 \times 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Поток кислорода в приповерхностной области Si, с учетом распыления ионным пучком, записывался в виде

$$j_1 = n_1 \left[ -\frac{Y j_{impl}(\infty)}{n_1(0,t) + n(0,t)} + \Omega_1 j_{impl}(z) \right],$$

где интегральный член  $j_{impl}(z) = \int_0^z \nu(z',t) dz'$  описывает поток, вызванный распуханием Si; Y – константа распыления. Условия на движущихся границах слоя окисла  $z_i(t)$  (i = 1, 2), определяемые равенством  $n_1[z_i(t), t] = 2n[z_i(t), t]$ , находились численно по ходу расчета, исходя из непрерывности потоков кислорода  $j_1$  и кремния j. Из сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными, авторами [ 89] определены, в частности, константа реакции внутреннего окисления кремния k =0.05 нм/сек и коэффициент радиационно-ускоренной диффузии атомов кислорода в слое  $SiO_2$ , равный  $D_{eff} \ge 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/сек (сравните с коэффициентом диффузии кислорода в термически выращенном слое  $SiO_2$ , величина которого равна  $3.25 \times 10^{-17}$ см<sup>2</sup>/сек при 1300°C [97]). Эти значения получены в предположении, что плотность окисла  $\rho = 2.25$  г/см<sup>3</sup>, т.е. окисел является плавленным кварцем с молекулярным объемом  $\Omega_{SiO_2} = 4.43 \times 10^{-23}$  см<sup>3</sup>. Заметим, что в модели [88] (см. стр. 42) для плотности скрытого слоя  $SiO_2$  получена бо́льшая величина  $\rho = 2.4$  г/см<sup>3</sup>.

Работы по формированию КНИ структур не были ограничены только лишь синтезом  $SiO_2$  слоев. Параллельно с SIMOX процессом разрабатывался и SIMNI (Separation by IMplanted NItrogen) [98] вариант, начиная с ранних работ уже упомянутых Schwuttke и Brack [75], а также Dexter [99], Крузе [91], Астахова [90], проходя через стадию детального изучения структуры нитридных слоев и дефектов приповерхностного слоя Si в работах Tsujide [100], Лежейко [92], Nesbit [101], Kilner [102], Petruzzello [103], Belz [104], Kaushik [105] и завершая работами последнего времени Olofsson [106], Chenglu [107], Вылеталиной [108], Schork [109], Качурина [110] и Бачурина [111] по изучению специальных режимов синтеза слоя нитрида кремния. Формирование нитрида кремния  $Si_3N_4$  имеет существенное преимущество по сравнению с синтезом

 $SiO_2$ : согласно Nesbit [101] сплошной слой  $Si_3N_4$  с достаточно резкими границами раздела появляется при дозах имплантации ионов азота, составляющих  $40{-}50\%$ от дозы ионов кислорода в SIMOX процессе. Почти двукратное уменьшение дозы имплантации обусловлено существенно меньшим диффузионным расплыванием профиля атомов азота в Si во время облучения (по крайней мере при температуре Si, ниже 600°С) по сравнению с расплыванием профиля атомов кислорода. Меньшая доза облучения приводит, в частности, и к меньшему радиационному повреждению приповерхностного слоя Si, а, следовательно, и к возможности понижения температуры отжига. Например, Stein [98] отмечал, что при ускорении ионов до энергий  $150 \div 200$  кэВ минимальная доза формирования скрытого слоя  $SiO_2$  равна  $1.4 \times 10^{18}$  $O^+/cM^2$ , а слоя  $Si_3N_4$  – почти вдвое меньше  $7.5 \times 10^{17} N^+/cM^2$ . Кроме того, в случае внедрения азота, достаточно и более низкой ( $T_{an} \sim 1200~^\circ{\rm C}$ ) температуры последующего отжига [105] Si . Напомним, что наибольшим недостатком SIMOX процесса является именно свервысокая доза имплантации ионов кислорода и высокая  $(T_{an} > 1300 \ ^{\circ}{
m C})$  температура отжига. Несмотря на очевидные преимущества, синтез нитрида кремния был на какое-то время отвергнут. Отрицательные черты этого метода перекрывали положительный эффект по снижению дозы и температуры термообработки. Оказалось, что азот собирается в пузыри, на глубине проективного пробега ионов, в которых находится под большим давлением. Факт этот был установлен далеко не сразу и при значительном вкладе теоретического исследования 112], представляющего собой модифицированную версию рассмотренной на стр. 44 модели [89] формирования слоя SiO<sub>2</sub> (забегая вперед отметим, что, вообще говоря, пузыри возникают и при имплантации больших доз ионов кислорода, т.е. в SIMOX процессе, но они весьма малого размера, менее 5 нм, и легко уничтожаются при отжиге, вследствие значительной диффузионной подвижности кислорода и в Si, и в синтезируемом слое SiO<sub>2</sub>). Необходимость в модификации модели [89] возникла в виду отсутствия эффекта насыщения в профиле концентрации азота при внедрении в Si больших доз ионов азота (в отличие от случая имплантации ионов кислорода, концентрация атомов азота может превышать концентрацию стехиометрии состава нитрида кремния). Отсутствие насыщения концентрации обусловлено чрезвычайно малой диффузионной подвижностью азота в нитриде кремния. Несмотря на малую вероятность перестройки диффузионного характера в нитриде кремния даже при высоких температурах (в частности, коэффициент диффузии атомов кремния и азота в  $Si_3N_4$  при ~ 900° C составляют  $D_{Si} \sim 10^{-15} - 10^{-14} \text{ см}^2/\text{сек и } D_N \sim 10^{-24} \text{ см}^2/\text{сек}$ 

[113]), слой  $Si_3N_4$  кристаллизуется (см. описание бездиффузионных фазовых превращений т.н. нормального, т.е. не мартенситного, типа, например, в книге Любова [ 114]) уже при 1200°С, в то время как слой  $SiO_2$  остается еще аморфным [98]. Кроме кристаллизации скрытого диэлектрика, при больших дозах имплантации ионов азота,  $\Phi > 5 - 6 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{см}^2$ , и энергии ускорения от 150 до 200 кэВ, в Si появляются дендритные структуры микронных размеров (см. экспериментальные результаты в работе [104] и попытку теоретического описания кинетики роста дендритных структур на основе фрактальной модели в [115]), казалось перечеркивающие все надежды на формирование сплошного слоя диэлектрической фазы, т.е. изолятора.

И все же, несмотря на три существенные отрицательные черты (кристаллизация нитрида кремния, пузыри и дендриты), формирование скрытого изолирующего слоя в Si посредством облучения кристалла ионами азота оказалось весьма притягательным по причине возможности значительного (почти двукратного) снижения дозы облучения. Наличие такой возможности подтолкнуло исследование процессов формирования скрытого слоя новой фазы при относительно низких дозах имплантации ионов химически активных по отношению к Si элементов, когда на стадии облучения появляются только лишь дискретные включения фазы, а сплошной слой формируется при разрашивании этих включений, которое происхолит на сталии постимплантационного отжига. В результате большой серии работ как зарубежных [ 116, 117, 118, 119], так и отечественных [120, 121, 122, 123, 124, 110, 125, 126, 127] научных групп, были разработаны низкодозовые SIMOX и SIMNI имплантационные технологии, а также был развит SIMON (Separation by IMplanted Oxygen and Nitrogen) процесс (см., например, [19]), сочетающий лучшие стороны двух первых. К рассмотрению т.н. "низкодозовых" имплантационных процессов формирования КНИ структур мы и переходим.

## 1.3 Контролируемые радиационно-термические воздействия на химической стадии ионно-лучевой модификации кремния

Очевидно, что формирование скрытого слоя новой фазы в кристалле *Si* является предельной формой ионно–лучевой модификации свойств твердого тела, т.е. процессом, на протяжении которого наблюдаются все возможные стадии радиационного воздействия на полупроводник, начиная от образования простейших комплексов радиационных дефектов, их укрупнения, формирования разупорядоченных областей и завершая локальной аморфизацией кристалла, формированием частиц и слоев новых фаз, включая и аморфные слои. Понятно также, что условия облучения сказываются на процессах накопления, трансформации и отжига радиационных дефектов. Отсюда понятна и роль исследований, направленных на выявление наиболее оптимальных, для некоторой конкретной цели, условий облучения, т.е. условий, которые и можно назвать контролируемыми радиационно-термическими воздействиями, в нашем случае, на кристаллы *Si*. Мы рассмотрим эти воздействия с точки зрения проблемы формирования структур кремний-на-изоляторе (КНИ).

Итак, к 1986 году SIMOX процесс включал облучение пластины Si ускоренными до 150–200 кэВ ионами кислорода с дозой  $\sim 1.8 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{см}^2$  и последующий отжиг. Пластина Si при облучении поддерживалась при 550-600 °C. Отжиг проводился с помощью кварцевых ламп [128] при 1300–1350 °С в атмосфере Ar с малой добавкой кислорода (0.5%). Типичные толщины слоев КНИ структуры составляли 0.2 и 0.4 мкм для слоя Si и SiO<sub>2</sub>, соответственно. Отжиг при 1300–1350 °C приводил к удалению преципитатов SiO<sub>2</sub> из активного слоя Si, улучшению стехиометрии состава слоя SiO<sub>2</sub>, его сплошности и однородности. Тем не менее, активный слой Si КНИ структуры оставался пронизанным насквозь дефектами, плотность которых превышала 10<sup>9</sup> см<sup>-2</sup>. Эти, насквозь пронизывающие, дефекты были, в совокупности, и названы (см., например, [129]) как threading defects (TD). Детальное изучение TD показало, что это (а) дислокационные полупетли вакансионного типа, возникающие в результате релаксации растягивающих напряжений, вызванных, в свою очередь, втягиванием комплексов вакансия-кислород (т.н. А-центры) в приповерхностную область Si [130]; (б) агрегаты, состоящие из мелких наполненных кислородом пузырей, находящихся вблизи верхней границы скрытого слоя  $SiO_2$ , т.н. multiply-faulted-defects или сокращенно MFD [129]; (в) междоузельные {113}-дефекты (в фигурных скобках указана кристаллографическая плоскость, в которой лежит дефект), находящиеся под скрытым слоем и трансформирующиеся в {100}-дефекты после отжига при  $T_{an} > 750^{\circ}$ С [131]. Поясним, что, согласно [132], {113}-дефекты являются одной из форм промежуточных дислокационных конфигураций, представляющих собой скопления точечных дефектов в метастабильных позициях, не соответствующих узлам правильно алмазоподобной кристаллической решетки, и являющихся необходимым элементом при переходе от малых скоплений собственных точечных дефектов в расщепленных конфигурациях к дислокационным петлям или диполям, содержащим большое количество точечных дефектов.

Из описанного способа формирования скрытого слоя диэлектрической фазы в Si

и приведенной характеристики структурного совершенства слоев, очевидны технологические и научные изъяны раннего SIMOX процесса. В технологическом плане – это потребность в дорогостоящих имплантерах с большой плотностью ионного тока и в нестандартном оборудовании для проведения отжига (напомним, что верхний предел стандартных кварцевых печных труб составляет 1250 °C). В научном плане – недостаточное понимание ионно-стимулированных процессов в Si, в частности, кинетики накопления вторичных радиационных дефектов, зарождения (нуклеации) и роста частиц новой фазы. Причем, как показала практика, только детальное понимание физики радиационно-стимулированных процессов в Si позволит эффективно использовать дорогостоящее оборудование (имплантер NV-200, Eaton Corp., 1986 год) для формирования КНИ структур приемлимого качества. Поэтому на решение именно научных аспектов КНИ технологии в конце 80-х и на протяжении 90-х годов были направлены усилия многих коллективов практически по всему миру, которые увенчались переходом от высокодозного (>  $10^{18}$  см<sup>-2</sup>) к низкодозному ((2 –  $6) \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup>) синтезу скрытого изолирующего слоя в Si . Представляется интересным и актуальным в данный момент классифицировать проведенные исследования как способы контролируемых радиационно-термических воздействий на кристаллы Si . параметрами которых (возлействий) являются

- 1. тип иона, т.е. химический элемент, ион (обычно однократно положительно заряженный) которого имплантируется в Si;
- 2. энергия ускорения ионов (энергия имплантации);
- 3. доза имплантируемых ионов (доза имплантации);
- 4. плотность ионного тока и температура пластины Si при облучении;
- температура отжига, скорость нагрева и охлаждения пластин, атмосфера отжига;
- 6. дополнительные воздействия :
  - аморфизация и эпитаксиальная рекристаллизация слоя Si;
  - манипуляция радиационными дефектами с целью уменьшения механических напряжений в слое Si ;

- пространственная локализация фазообразования и подавление образования дислокаций посредством аморфизации лицевой или обратной стороны пластины *Si* дополнительным ионным облучением;
- стимуляция фазообразования за счет эффекта дальнодействия при имплантации в обратную сторону пластины *Si* ;
- фотовозбуждение электронной подсистемы Si на стадии имплантации ионов.

Как показывает опыт, результат воздействия ионного пучка на *Si* определяется совокупностью приведенных параметров, но, все же, рассмотрим их, по возможности, независимо один от другого.

## 1.3.1 Тип иона

Вполне естественно, держа в уме проблемы КНИ технологии, начать рассмотрение параметров контролируемых воздействий на кристаллы Si с типа имплантируемых в кристалл ионов, т.к. тип иона, очевидно, определяет тип образующейся химической фазы. Тип химической фазы, в свою очередь, определяет, еще на стадии нуклеации, набор генерируемых при фазообразовании точечных дефектов, которые могут оказать существенное воздействие как на эффективность дальнейшего фазообразования и роста частиц фазы, так и на свойства Si и слоя синтезируемой фазы.

Начнем с внутреннего окисления Si, простейшая реакция которого имеет вид

$$\begin{array}{rcl} Si &+& 2O &\to SiO_2\\ 20(\mathring{A}^3) & & 20(\mathring{A}^3) & & 44(\mathring{A}^3) \end{array} \tag{1.7}$$

Нижняя строка дает оценку молекулярных объемов  $\Omega$  реагентов и продукта реакции по формуле  $\Omega = M/A\rho$ , где M – молекулярная масса, A – число Авагадро,  $\rho$ – плотность, исходя из численных значений  $\rho_{Si} = 2.33$  г/см<sup>3</sup> ( $\Omega_{Si} = 20$  Å<sup>3</sup>),  $\rho_{SiO_2}$ = 2.25 г/см<sup>3</sup> ( $\Omega_{SiO_2} = 44.3$  Å<sup>3</sup>),  $\Omega_O = 10$  Å<sup>3</sup> (см., например, [89]). Оценка показывает бо́льший объем продукта реакции, что означает возникновение локальных механических напряжений при переходе атомов кислорода в преципитаты  $SiO_2$  по простейшей схеме. Механические напряжения дают вклад в химический потенциал растворенных вокруг преципитатов атомов кислорода и, тем самым, предотвращают дальнейшую диффузию кислорода к преципитатам. Однако, напряжения могут быть сброшены либо посредством выдавливания призматической дислокационной петли (призматическими называются дислокационные петли с ненулевым углом наклона вектора сдвига к плоскости петли, даже если петля имеет форму круга и, следовательно, цилиндрическую поверхность скольжения [133]), что и наблюдалось при термическом ударе и термоциклировании отжига [134], либо путем инжекции междоузельных атомов Si

$$2xO_I + ySi \longleftrightarrow SiO_2 + (y - x)Si_I \tag{1.8}$$

которые "уносят" с собой лишний объем [135]. Индекс I означает междоузельное положение атома в решетке Si. Прямая реакция подавлялась бы по принципу Ле-Шателье, если бы междоузельные атомы не уходили на стоки или же на периферию зоны реакции. Уход междоузельных атомов на стоки был показан в изящных экспериментах Hu [136, 137] по изучению кинетики разращивания дефектов упаковки в объеме Si при окислении поверхности кристалла и изучению эффекта ускорения диффузии основных легирующих примесей (соответственно величине вклада межузельной компоненты в диффузию атомов бора B, фосфора P и мышьяка As в Si, максимальное ускорение диффузии при наличии потока междоузельных атомов кремния наблюдалось у атомов B, менее заметное – у атомов P и совсем малое – у As). Своеобразным и мощным стоком для междоузельных атомов могут служить и атомы углерода [138], взаимодействующие с междоузлиями по механизму реакции вытеснения (kick-out), характеризуемой большой величиной константы реакции k = $1.5 \times 10^8$  см<sup>3</sup>/сек [139] при умеренных температурах

$$Si_I + C_s \to Si + C_I$$
 (1.9)

где индекс "s" означает положение атома в состоянии замещения (в узле решетки Si вместо собственного атома).

Учитывая инжекцию междоузельных атомов при окислении Si, Hu [136, 137] предлагал проводить предварительное запасение вакансий, что и было реализовано на практике, много позже экспериментов Hu, посредством дополнительного облучения кремния ионами  $C^+$ ,  $H^+$  и  $He^+$  (см., например, [140])

$$(n-1)V + V \to nV \tag{1.10}$$

$$nV + Si + 2O \rightarrow SiO_2 + (n-k)V \tag{1.11}$$

Здесь, число вакансий V до реакции окисления Si обозначено через n, а число вакансий, затрачиваемых при образовании молекулы  $SiO_2$ , обозначено как k. Заметим, запасение вакансий возможно и путем низкотемпературной модификации кристалла. Например, в работе [141] показано, что до  $10^{17}$  вакансий/см<sup>2</sup> может быть инжектировано в Si при формировании на его поверхности силицида  $Pd_2Si$  с последующим удалением металла электронным пучком. Задаче компенсации напряжений, возникающих при фазообразовании в Si, отвечают и эксперименты по совместной преципитации (со-преципитации) O и C, O и N. Со-преципитацию иногда называют каталитическим влиянием атомов C и N на преципитацию кислорода в Si.

Согласно [138], при концентрации атомов углерода в Si свыше 2 ppma (part per million atoms), углерод ускоряет нуклеацию кислорода, которая идет согласно реакции, формула которой может быть получена объединением формул (1.8) и (1.9) при x=1 и y=2

$$2Si + 2O_I + C_s \to SiO_2 + C_I + Si, \tag{1.12}$$

означающей, что удаление одного атома углерода в состоянии замещения сопровождается исчезновением двух междоузельных атомов кислорода. Однако, таким образом повышается вероятность зарождения частиц оксида кремния, но проблема междоузельных атомов Si, инжектируемых в матрицу при последующем росте этих частиц, остается. С целью решения и этой проблемы, авторы работы [140] обращают внимание на то обстоятельство, что практически полной компенсации механических напряжений, вносимых в кристалл инжектируемыми при росте частиц SiO<sub>2</sub> междоузельными атомами кремния, можно добиться посредством осуществления реакций

$$2Si + C + V \to Si - C - Si \tag{1.13}$$

$$Si_2C + O \rightarrow Si_2O + C$$
 или  $SiC + O \rightarrow Si - O - C$  (1.14)

$$Si - O - C + O \rightarrow SiO_2 + C,$$
 (1.15)

заменяющих необходимость утилизации междоузельных атомов Si на атомы углерода.

Диоксид кремния, будучи одним из основных материалов микроэлектроники (см., например, Введение), имеет существенную негативную черту, проявляющуюся при его формировании в виде скрытого слоя в кристалле Si. Причина состоит в большом отличие молекулярных объемов  $\Omega_{SiO_2}/\Omega_{Si} \sim 2.16 \div 2.2$  [43], обуславливающем инжекцию в окружающую матрицу приблизительно двух атомов Si в расчете на каждую образующуюся молекулу  $SiO_2$ . Однако, это не всегда так в ионно-облученном Si - в материале необычном – по сути твердом многокомпонентном сильно и неоднородно пересыщенном растворе. В некоторых условиях, например, при облучении ионами кислорода с малой плотностью ионного тока (~ 1 мкA/см<sup>2</sup>) и подогреве обратной стороны кристалла галогеновой лампой ( $T_{impl} \sim 600$  °C), в Si наблюдали (ПЭМ) плоские, частично когерентные матрице преципитаты  $SiO_2$  (диаметром ~ 25 нм и толщиной 1 нм), вокруг которых не было ни дипольных дефектов, обычно ориентированных в направлении <011>, ни дислокационных петель, ни дефектов упаковки [142, 85]. Преципитаты были идентифицированы как фаза коэсита (coesite), которая образуется, в частности, в условиях пересыщения Si по собственным междоузельным атомам. Плотность коэсита на 40% выше, чем у плавленного стеклообразного кварца и составляет ~3 г/см<sup>3</sup> [47]. Напомним, что авторами модели [88] (см.стр. 42) и модели [89] (см. стр. 44) ионно–лучевого синтеза скрытого слоя  $SiO_2$  в Si получены два разных значения плотности окисла. Что это – ошибка ? Нет, плотность ионно-синтезированного слоя окисла кремния может существенно разниться, в зависимости от условий синтеза, т.е. именно от параметров, которые мы сейчас и рассматриваем. Литовченко и др. [140] предположили, а затем и показали на основе компьютерных расчетов, что плотная фаза  $SiO_2$  появляется по реакции

$$Si + 2O \rightarrow SiO_2 + V + I$$
 (1.16)

но только в области с большой объемной фракцией преципитатов  $SiO_2$ , достаточной для пространственной блокировки междоузельных атомов кремния. Pantelides et al [143] увидели в этом новый способ манипуляции дефектами при ионно–лучевом синтезе КНИ структур и проверили свою догадку методом молекулярной динамики. Коль скоро, при малых плотностях ионного тока и подогреве Si до 400–600 °C, междоузельные атомы, выбитые ионами из приповерхностной области Si и генерированные при внутреннем окислении, аккумулируются в зарождающемся слое плотной аллотропной модификации  $SiO_x$ , то при последующем отжиге атомы Si, высвобождаясь из частиц окисла, помогут в отжиге вакансионных дефектов у поверхности кристалла (о дефектах у поверхности, см. начало текущего раздела).

Возвращаясь к вопросу об условиях фазообразования в объеме Si, отметим, что, с точки зрения баланса точечных дефектов, преципитация углерода является более вероятным процессом по отношению к преципитации кислорода, т.к. молекулярный объем SiC мало отличается от атомарного объема кремния  $\Omega_{SiC}/\Omega_{Si} \sim 1.03$  [43]. Однако, при имплантации больших доз углерода возникают существенные затруднения, связанные с очищением приповерхностного активного слоя Si от электрически активных дефектов и с кристаллизацией слоя SiC.

Нитрид кремния, синтезируемый посредством имплантации в Si ионов азота, с точки зрения соотношения элементарных объемов занимает промежуточное положение между SiC и  $SiO_2$ , более близкое к карбиду кремния. Согласно тому же источнику [43],  $\Omega_{Si_3N_4}/3\Omega_{Si} \sim 1.13$  при плотности термически выращенного нитрида кремния  $\rho = 3.18 \text{ г/см}^3$  (молекулярная плотность  $\rho = 1.37 \times 10^{22} Si_3N_4/\text{см}^3$  при молекулярном объеме  $\Omega_{Si_3N_4} \sim 7.3 \times 10^{-23} \text{ см}^3$  и, следовательно, атомарной плотности  $\rho_{at} \sim 4.11 \times 10^{22} Si/\text{cm}^3$ ). В то же время, из теоретических расчетов Sobeslavsky [ 112] следует, что плотность нитрида кремния при его ионно–лучевом синтезе в виде скрытого слоя, может достигать значения  $\rho = 4 \text{ г/сm}^3$ , а, следовательно, его атомарная плотность может превышать атомарную плотность окружающей матрицы ("имплантационный" нитрид  $\rho_{at} \sim 5.16 \times 10^{22}$  атомов  $Si/\text{cm}^3$  при  $\Omega_{Si_3N_4} \sim 5.8 \times 10^{-23} \text{ см}^3$ ; сравните с данными для кремния  $\rho_{at}^{Si} \sim 5 \times 10^{22} Si/\text{cm}^3$  при  $\Omega_{Si} \sim 2 \times 10^{-23} \text{ см}^3$ ). В этом случае, образование нитрида кремния может сопровождаться инжекцией вакансий в окружающую матрицу Si [144, 145, 146]. Учитывая генерацию междоузельных атомов Si при его окислении, становится понятно, что совместное образование оксида и нитрида кремния (или формирование тройной фазы – оксинитрида кремния) может быть процессом с пониженным термодинамическим барьером, пониженным за счет аннигиляции генерируемых точечных дефектов Si.

Таким образом, баланс точечных дефектов позволяет прояснить суть каталитического влияния атомов C и N на процесс зарождения фазы  $SiO_2$  в Si (см., например, [ 147]). Однако, формирование слоя фазы включает не только ее нуклеацию, но и разращивание преципитатов вплоть до их объединения в сплошной слой. С прикладной точки зрения, т.е. разращивания преципитатов и образование слоя фазы, наибольшее значение приобрело формирование слоя оксинитрида кремния. Причина состоит в следующем. Согласно [148], углерод, стимулируя зарождение фазы SiO<sub>2</sub> в Si, в то же время приводит к увеличению плотности окисла. Так, гомогенный твердый раствор  $SiO_xC_y$  существенно плотнее (2.35 г/см<sup>3</sup>) [149] плавленного кварца (2.22 г/см<sup>3</sup>). При этом, плотность энергии на границе раздела фазы  $SiO_2C_y$  с Si повышается по мере увеличения доли углерода в тройном соединении от значений  $90 \div 500$  эрг/см<sup>2</sup>, характерных для малых частиц  $SiO_2$ , до величин порядка  $2000 \div 8000$  эрг/см<sup>2</sup>, типичных для границ раздела SiC-Si [150]. Повышение поверхностной энергии обуславливает увеличение равновесной концентрации атомов реагентов вблизи поверхности преципитата фазы (увеличение вклада Лапласова давления), что приводит к ослаблению стока атомов реагента на преципитаты. Учитывая существенно немонотонное пространственное распределение концентрации атомов реагента, доставленных в матрицу Si методом ионной имплантации, ослабление стока означает усиление диффузионного оттока примеси из области фазообразования к поверхности кристалла и в его объем. Диффузия примеси в приповерхностную область Si приводит к увеличению концентрации вторичных дефектов в рабочем слое Si будущей КНИ структуры [151].

Атомы азота оказывают противоположное углероду влияние на частицы фазы  $SiO_2$  в Si, снимая кинетическое ограничение их роста и, тем самым, увеличивая эффективность хемисорбции атомов реагента из окружающей матрицы. Этот вопрос детально рассмотрен в следующей главе. Здесь же отметим, что авторам [121] удалось получить сплошной слой оксинитрида кремния при значительном снижении дозы имплантируемых в Si ионов азота и кислорода ( $1.4 \times 10^{17} N_2O^+/cm^2$ , 400 кэВ), относительно типичных для SIMOX процесса доз. В основе такого успеха лежат пять факторов. Именно [152, 41],

- 1. твердый раствор  $Si_x N_y O_z$  имеет непрерывный стехиометрический ряд от  $SiO_2$ до  $\alpha - Si_3 N_4$ . Вообще говоря, известна еще одна модификация нитрида кремния, т.н.  $\beta - Si_3 N_4$ , которая формируется при высокотемпературной ( $T_{an} >$ 1410 °C) нитридизации кремния в отсутствии кислорода [153]. Тем не менее, в условиях ионного облучения включения  $\beta$ -фазы появляются при меньших температурах ( $T_{impl} > 600$  °C) кремния [154]. Исследование кинетики роста  $\alpha$ и  $\beta$ -фаз  $Si_3 N_4$  показало, что  $\alpha$ -фаза формируется согласно уравнению первого порядка при диффузионном ограничении роста, а развитие  $\beta$ -фазы лимитируется границей раздела с матрицей Si [153]. Рентгеноструктурное исследование образцов  $Si_3 N_4$  выявило разное положение атомов в ячейках  $\alpha$  и  $\beta$ -фаз и разную очередность упаковки слоев : ABCDABCD ( $\alpha$ - $Si_3 N_4$ ) и ABAB ( $\beta$ - $Si_3 N_4$ ) [155, 156]. Совокупность этих данных подтверждает давнее предположение, что  $\alpha$ - $Si_3 N_4$  просто другое соединение из системы Si - N - O, а не модификация  $Si_3 N_4$  [157, 113];
- структура двух энергетически наиболее стабильных конфигураций, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O и Si<sub>2</sub>NO, состоит из параллельных слоев, близких по составу к нитриду кремния, соединенных между собой мостиками Si – O – Si [113];
- действие кислорода на частицы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> состоит, предположительно, в его частичном растворении в нитриде, что приводит к разупорядочению последнего и лишению кластеров нитрида возможности поворотов и малых смещений [113], т.е. затрудняет кристаллизацию нитрида кремния (напомним, что кристаллизация одна из отрицательных черт SIMNI процесса формирования КНИ структур);

- 4. оксинитрид кремния имеет коэффициент линейного термического расширения близкий к коэффициенту Si. Обычно, это объясняется следующим образом [ 158]. Коэффициент линейного термического расширения Si равен (приводим значения при комнатной температуре и в единицах  $10^{-6}$  1/K)  $\alpha_{Si} = 2.54$ ; окисла кремния  $\alpha_{SiO_2} = 4.5$ ; нитрида кремния  $\alpha_{Si_3N_4} = 2.7$ . Как видно, коэффициент расширения нитрида гораздо ближе к коэффициенту кремния. Т.к. энергетически наиболее стабильные конфигурации оксинитрида близки к нитриду кремния (см. выше), то и коэффициент их термического расширения близок к таковому у кремния;
- 5. возможность образования молекулы оксинитрида кремния с нулевым (или близким к нему) балансом точечных дефектов Si.

Приведем некоторые конкретные результаты, полученные после некоторой доработки SIMON процесса [159, 160]. Исходим из параметров КНИ структур, полученных на основе SIMOX процесса (см. например, *MRS Bulletin, v.23, 12, 1998*), и сравниваем их с возможностями SIMON технологии, указанными в скобках : (1) доза ионов  $1.8 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  ( $6 \times 10^{17} (\text{O} + \text{N})^+/\text{cm}^2$ ); (2) толщина *Si* 0.15–0.2 мкм (0.18–0.22 мкм); (3) толщина диэлектрического слоя 0.13–0.2 мкм (0.2–0.25 мкм); (4) плотность дефектов в *Si* менее  $10^5 \text{ см}^{-2}$  ( $\leq 10^5 \text{ см}^{-2}$ ) (5) пробивное напряжение диэлектрика более 100 мВ (80–120) (6) однородность толщин слоев *Si* и диэлектрика  $\pm(15–20)\%$  в обоих случаях. Так что преимущество SIMON процесса по дозе ионов очевидно.

На время оставим проблему ионно–лучевого синтеза тройного соединения и, для лучшего понимания роли точечных дефектов в процессе роста частиц новой фазы в объеме матрицы Si , проведем численную оценку влияния потоков точечных дефектов, появляющихся при фазообразовании, на кинетику роста частиц фазы. Оценку проведем по методу Taylor [161], суть которого состоит в следующем.

Предположим, что сферический преципитат вынут из матрицы, в которой осталась сферическая полость. И преципитат, и полость, уже не подверженные взаимному упругому влиянию, релаксируют к свободному состоянию в виде сфер с радиусами  $r_p$  и  $r_m$ , соответственно. Если преципитат, в нашем случае  $SiO_2$ , для которого справедливо соотношение  $r_p > r_m$ , помещен обратно в полость, то общая граница будет занимать положение, промежуточное между мыслимым при полном и свободном проникновении преципитата фазы в матрицу. Радиус сферы этого промежуточного состояния (т.е. окончательный радиус включения фазы и полости) обозначим через  $r_f$ . Возникающее напряжение характеризуем относительным линейным несовпадением частицы фазы и каверны

$$\delta = r_p / r_m - 1 = (V_p / V_m)^{1/3} - 1, \qquad (1.17)$$

где объем преципитата  $V_p = n_{sp}\Omega_{sp} + n_{op}\Omega_{op} = n_{sp}\Omega_{SiO_2}$ , а объем каверны  $V_m = (n_{sp} + \Delta n_I)\Omega_{sp}$ ,  $n_{sp}$  – число атомов Si в преципитате,  $\Delta n_I$  – число междоузельных атомов Si, инжектированных в матрицу при образовании объема  $V_p$  новой фазы  $(SiO_2)$ . Подставляя эти выражения для объемов включения и каверны в (1.17), получим

$$\delta = \left[\frac{n_{sp}\Omega_{SiO_2}}{(n_{sp} + \Delta n_I)\Omega_{sp}}\right]^{1/3} - 1 = \left(\frac{n_{sp}\eta}{n_{sp} + \Delta n_I}\right)^{1/3} - 1,$$

где  $\eta = \Omega_{SiO_2}/\Omega_{sp}$ . Энергия упругих напряжений имеет параболическую зависимость от линейного несовпадения  $\delta$  (см., например, Эшелби [162])

$$G_{\varepsilon} = f_{\varepsilon} \,\delta^2 \,V_f \tag{1.18}$$

где  $V_f = (4/3)\pi r_f^3$ ,  $f_{\varepsilon} = 6\mu_{Si}/X$ ,  $X = 1 + 4\mu_{Si}/3K_{SiO_2}$ ,  $\mu_{Si} = 7 \times 10^{10}$  (Па) – модуль сдвига Si; параметр  $X \cong 4$  для  $SiO_2$  в Si характеризует сжимаемость включения фазы (X=1 отвечает твердой частице, так что  $r_f = r_p$ ).

Энергия упругих напряжений является только частью термодинамического потенциала кристалла с дефектами

$$G = -N_{om}k_BT\ln(C_{om}/C_{om}^{eq}) - N_Ik_BT\ln(C_I/C_I^{eq}) - 4\pi r_f^3\sigma + G_{\varepsilon}$$
(1.19)

где  $N_{om}$  и  $N_I$  – число позиций для атомов кислорода и собственных междоузельных атомов кремния (I) в Si , C – концентрация атомов или дефектов,  $\sigma$  – плотность поверхностной энергии преципитата радиуса  $r_f$ ; верхний индекс "eq" – обозначает равновесное значение, нижний индекс "om" – атомы кислорода в матрице Si . Минимизируя потенциал по числу инжектируемых междоузельных атомов,  $\partial G/\partial \Delta n_I = 0$ , авторы работы [161] получили выражение для несоответствия  $\delta$ 

$$\delta = \frac{3k_BT}{f_{\varepsilon}\Omega_{SiO_2}} \ln \frac{C_I}{C_I^{eq}} + \frac{3\sigma}{f_{\varepsilon}r_p} \left(1 - \frac{1}{X}\right), \qquad (1.20)$$

а, приравнивая нулю производную от потенциала по числу атомов Si в преципитате  $SiO_2$ ,  $\partial G/\partial n_{sp} = 0$ , получено выражение для критического размера включения фазы (частица критического размера находится в равновесии с раствором)

$$r_p^{crit} \cong \frac{\sigma \Omega_{sp} \left(1 + \frac{\eta - 1}{X}\right)}{k_B T \ln(y_\circ) - \frac{f_\epsilon \Omega_{sp} \delta}{3} (\eta - 1)}$$

где  $y_{\circ} \equiv C_{om}/C_{om}^{eq}$ . Подставляя в выражение для критического радиуса преципитата значение  $\delta$  без второго слагаемого в правой части (1.20), которое существенно только для очень малых частиц, для критического радиуса в [161] окончательно записано

$$r_p^{crit} \cong \frac{\sigma \Omega_{sp} \eta}{k_B T \ln \left[ y_{\circ} y_I^{-(\eta-1)/\eta} \right]}, \qquad (1.21)$$

где  $y_I \equiv C_I / C_I^{eq}$ . Заметим, что между тремя введенными выше радиусами существуют следующие соотношения

$$r_p = r_m (1+\delta), \quad r_f = r_m (1+\frac{\delta}{X}) = r_p \frac{1+\delta/X}{1+\delta}.$$
 (1.22)

Основываясь на выражении для критического размера преципитата фазы (1.21) и, кроме того, полагая включения фазы  $SiO_2$  несжимаемыми, X=1, что дает, как следствие, равенство  $r_f = r_p$  (см. формулу (1.22)), Taylor et al [161] анализируют баланс потоков атомов кислорода и междоузельных атомов кремния на поверхности частицы фазы  $SiO_2$  в Si. Разрешая (1.21) относительно концентрации атомов кислорода и используя определение переменной  $\eta$  и ее конкретное численное значение,  $\eta = \Omega_{SiO_2}/\Omega_{sp} = 2$ , можно записать следующее выражение для концентрации атомов кислорода  $y_s^{surf}$  на поверхности преципитата радиуса  $r_f$ 

$$y_{\circ}^{surf} \equiv C_{om}^{surf} / C_{om}^{eq} = e^{\alpha} \sqrt{y_I^{surf}}, \qquad (1.23)$$

где  $\alpha = \sigma \Omega_{SiO_2}/r_f k_B T$ , а также введены обозначения  $y_{o,I}^{surf} \equiv C_{om,I}^{surf}/C_{om,I}^{eq}$ . Далее, приравнивая, для простоты, поток атомов кислорода к включению фазы  $SiO_2$  потоку междоузельных атомов кремния от него, а также аппроксимируя поток разностью концентраций атомов на поверхности включения фазы,  $C_{om,I}^{surf}$ , и в объеме Si матрицы,  $C_{om,I}^{bulk}$ , и подставляя соотношение (1.23) в выражение для равенства потоков, записанного с учетом инжекции одного междоузельного атома кремния на каждую пару прореагировавших атомов кислорода (на молекулу  $SiO_2$ )

$$(1/2)D_{om}C_{om}^{eq}(y_{o}^{bulk} - y_{o}^{surf}) \cong D_{I}C_{I}^{eq}(y_{I}^{surf} - y_{I}^{bulk}),$$
(1.24)

получено уравнение относительно концентрации междоузельных атомов кремния  $y_I^{surf}$  на поверхности включения фазы радиусом  $r_f$ 

$$(1/2)D_{om}C_{om}^{eq}\left[y_{o}^{bulk} - e^{\alpha}\sqrt{y_{I}^{surf}}\right] = D_{I}C_{I}^{eq}(y_{I}^{surf} - y_{I}^{bulk})$$
(1.25)

где  $y_{o,I}^{bulk} \equiv C_{om,I}^{bulk}/C_{om,I}^{eq}$ ,  $D_{om,I}$  – коэффициенты диффузии атомов кислорода и междоузельных атомов кремния в матрице Si. Решение уравнения (1.25) имеет вид

$$-4\sqrt{y_I^{surf}} = \beta e^{\alpha} - \left[\beta(\beta e^{2\alpha} + 8y_o^{bulk}) + y_I^{bulk}\right]^{1/2}$$
(1.26)

где  $\beta \equiv (D_{om}/D_I)/(C_{om}^{eq}/C_I^{eq})$ . Исследование влияния инжектируемых при окислении кремния, т.е. при росте частиц  $SiO_2$ , междоузельных атомов Si на поток атомов кислорода к частицам новой фазы, авторы [161] проводят, исследуя отношение потоков атомов кислорода, записанных с учетом междоузельных атомов Si и без такового

$$Q = \frac{D_{om}C_{om}^{eq}(y_{\circ}^{bulk} - y_{\circ}^{surf})}{D_{om}C_{om}^{eq}(y_{\circ}^{bulk} - e^{\alpha})} = \frac{y_{\circ}^{bulk} - e^{\alpha}\sqrt{y_I^{surf}}}{y_{\circ}^{bulk} - e^{\alpha}}.$$
(1.27)

Для проведения численных расчетов по формулам (1.26,1.27) необходимо знание конкретных значений входящих в них переменных (было бы довольно скучно просто привести копии графиков из оригинальной работы [161] потому, что,во-первых, там приведены только иллюстративные картинки, а, во-вторых, представляется интересным приблизиться к области ионного синтеза фазы как это сделано теми же авторами в их следующей работе [148], что пригодится нам в дальнейшем). Численные значения этих переменных, а именно, коэффициентов диффузии, равновесных концентраций примесных атомов и собственных точечных дефектов в *Si*, имеют значительные расхождения в литературе. Поэтому, результатам расчетов по полученным формулам, мы предпошлем некоторое отступление по поводу численных значений параметров.

В оригинальных работах [161] и [148] использованы следующие данные (коэффициенты диффузии приведены в единицах см<sup>2</sup>/сек, равновесные концентрации в расчете на см<sup>-3</sup>):

$$D_{om} = 0.2 \times \exp\left[-2.56 \ (\Im B)/k_BT\right],$$
  

$$D_{om}^{impl} = 0.17 \times \exp\left[-2.54 \ (\Im B)/k_BT\right],$$
  

$$C_{om}^{eq} = 1.53 \times 10^{21} \times \exp\left[-1.03 \ (\Im B)/k_BT\right],$$
(1.28)

см. кривые с меткой  $O_i$  на Рис. 1.8. (стр.59); заметим, что температурная зависимость  $D_{om}^{impl}(T)$ , приведенная для коэффициента диффузии атомов кислорода в ионно-имплантированном Si [98], практически совпадает с зависимостью  $D_{om}(T)$ );

$$D_{I} = 9.14 \times 10^{-6} \exp\left[-0.44 \ (\Im B)/k_{B}T\right],$$
  

$$C_{I}^{eq} = 5 \times 10^{30} \times \exp\left[-4.4 \ (\Im B)/k_{B}T\right],$$
(1.29)

см. кривые с меткой  $I_1$  на Рис. 1.8. (стр.59); для сравнения на том же рисунке приведены температурные зависимости коэффициентов диффузии вакансий, атомов углерода, азота и зависимости равновесных концентраций (растворимости) примес-



Рис. 1.8.: Температурная зависимость коэффициентов диффузии и растворимости в Si атомов кислорода  $O_i$ , азота  $N_s$  и квазимолекул азота N-N, углерода  $C_i$ , а также междоузельных атомов двух типов  $I_{1,2}$  (пояснения на стр. 60) и вакансий V кремния. "Рабочей" зависимостью подвижности междоузельных атомов от температуры Si является зависимость  $I_1$ , предложенная в [148] как компромисс между высокои низкотемпературными ( $T_{an} \leq 700$  K) экспериментами по исследованию поведения междоузельных атомов кремния в Si.

ных атомов в Si

$$D_V = 0.15 \times \exp\left[-2.03 \ (\Im B)/k_B T\right],$$
 (1.30)

см. кривую с меткой V на верхнем графике Рис. 1.8.;

$$D_{C} = 1.9 \times \exp[-3.1 \ (\Im B)/k_{B}T],$$
  

$$C_{C}^{eq} = 4 \times 10^{24} \times \exp[-2.3 \ (\Im B)/k_{B}T],$$
(1.31)

см. кривые С<sub>i</sub> на Рис. 1.8. для междоузельного углерода [163, 164];

$$D_N = 0.87 \times \exp\left[-3.29 \ (\mathbf{s}B)/k_BT\right],\tag{1.32}$$

см. кривую  $N_s$  на Рис. 1.8.. Растворимость азота в Si вплоть до предплавильных температур весьма мала ~ 5 × 10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup>. Заметим, что в литературе приводятся коэффициенты диффузии и растворимости примесных атомов, значительно отличающиеся от значений, предсказываемых приведенными эмпирическими формулами. Например, в работе [165] на основе высокотемпературных ( $T_{an} > 700^{\circ}$  С) экспериментов получены следующие данные для междоузельных атомов кремния в Si (см. кривые с меткой  $I_2$  на Рис. 1.8. (стр.59)

$$D_{I} = 0.1 \times \exp\left[-1.2 \ (\Im B)/k_{B}T\right],$$
  

$$C_{I}^{eq} = 7.2 \times 10^{25} \times \exp\left[-3.66 \ (\Im B)/k_{B}T\right].$$
(1.33)

При комнатной температуре первая из формул (1.33) дает значение  $D_I < 10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек. Однако, из низкотемпературных экспериментов (см., например, [166]) известны другие значения коэффициентов диффузии точечных дефектов при той же комнатной температуре  $D_I = 3.2 \times 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/сек и  $D_V = 4.2 \times 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/сек. Очевидные расхождения результатов высоко– и низкотемпературных экспериментов на *Si* обсуждены в [166], где и показано, что междоузельные атомы кремния существуют в двух конфигурациях с существенно разной диффузионной подвижностью : быстродиффундирующие междоузельные атомы, появляющиеся при  $T_{an} < 700$  K, и практически неподвижные до ~1000 K т.н. dumbbell междоузельные атомы (см., например, [131]). Согласно [131, 166], зависимость подвижность трансформации дефектных областей *Si* при различных температурах. Например, быстродиффундирующие в *Si* комплексы O - C захватывают при  $T_{an} > 1000^{\circ}$ С атомы кремния с образованием малоподвижных групп Si - O - C [164]; кроме того, междоузельный атом кремния может быть захвачен междоузельным атомом углерода с образованием пары  $C_I - Si_I$ [167] (не следует путать образование пары  $C_I - Si_I$ , состоящей из двух междоузельных атомов, с реакцией kick-out (1.9), приведенной на стр.50, в результате которой междоузельный атом кремния возвращается на свой законное место в решетке Si). Эмпирические формулы (1.29) (кривые  $I_1$  на Рис. 1.8.) предложены в [148] как компромисс между высоко- и низкотемпературными результатами.

Особенности в диффузионной подвижности проявляют не только междоузельные атомы кремния, но и атомы кислорода и азота. Например, если атомы азота образуют квазимолекулы N - N, то коэффициент диффузии такой пары резко возрастает [98, 168]

$$D_{N-N} = 2.7 \times 10^3 \times \exp\left[-2.8 \ (\text{sB})/k_BT\right],$$
 (1.34)

см. кривую N - N на верхнем графике Рис. 1.8. (сравните с кривой  $N_s$ , рассчитанной по формуле (1.32)). Однако, усиление диффузии азота за счет образования пар атомов наблюдали только при малых пересыщениях Si азотом [168].

Вернемся обратно к формулам (1.26) и (1.27). Кривые 1 на Рис. 1.9.(а,6), повторяющие оригинальные результаты работы [161], вычислены по этим формулам с применением соотношений (1.28),(1.29) при упрощениях, принятых авторами оригинальной работы :  $\sigma = 0$ ,  $y_I^{bulk} = 1$ ,  $C_{om}^{bulk} = 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Вывод состоит в том, что даже при низких температурах Si поток атомов кислорода к включениям  $SiO_2$  уменьшается максимум в два раза (кривая 1 на рис.1.9.(б)) за счет оттока междоузельных атомов кремния от поверхности включений. Если, как обычно, положить, что увеличение объема включения фазы пропорционально величине падающего на включение потока атомов реагента, т.е. увеличение радиуса преципитата пропорционально кубическому корню из величины потока, то влияние противотока междоузельных атомов кремния состоит в ~20% (см. правую шкалу на рис. 1.9.(б)) уменьшении радиуса частицы  $SiO_2$ . Поэтому, заключают авторы [161], установить экспериментально влияние междоузельных атомов кремния на рост частиц  $SiO_2$  представляется затруднительным.

Проведем еще несколько расчетов по формулам (1.26) и (1.27), используя значения входящих в них параметров, более близкие к ситуации ионной имплантации. Во-первых, учтем поверхностное натяжение. Из литературы [169, 170] известны следующие значения плотности поверхностной энергии частиц  $SiO_2$  (радиусом несколько десятков нанометров) в Si :  $\sigma = 280$  (450°C ), 314 (750°C ) и 324 (850°C ) (эрг/см<sup>2</sup>). С хорошей точностью эти три значения аппроксимируются Аррениусовой



Рис. 1.9.: Расчет по формулам (1.26),(1.27) пересыщения  $y_I^{surf}$  междоузельными атомами кремния поверхности сферического включения (в кристалл Si) фазы  $SiO_2$  радиусом 5 нм (а) и отношения потоков Q кислорода (без учета и с учетом противотока междоузельных атомов кремния) к поверхности включения фазы  $SiO_2$  (б) при следующих значениях параметров :  $\sigma = 0$ ,  $C_{om}^{bulk} = 10^{18}$  см<sup>-3</sup>,  $y_I^{bulk} = 1$  (кривая 1); далее  $\sigma$  рассчитывалась по формуле (1.35), остальные параметры те же (кривая 2);  $C_{om}^{bulk} = 10^{21}$  см<sup>-3</sup>,  $y_I^{bulk} = 1$  (кривая 3);  $C_{om}^{bulk} = 10^{21}$  см<sup>-3</sup>,  $y_I^{bulk} = 10^7$  (кривая 5). На вставке к нижнему рисунку кривые 3–5 показаны более детально.

кривой (аппроксимация проведена в пакете MATLAB)

$$\sigma(T) = 4.1905 \times 10^2 \times \exp\left[-0.025 \ (\mathfrak{s}B)/k_BT\right],\tag{1.35}$$

Как и сообщают авторы [161], учет поверхностного натяжения дает незначительные отличия : кривая 2, рассчитанная с учетом поверхностного натяжения (численные значения плотности поверхностной энергии вычислялись по формуле (1.35)), совпадает с кривой 1 на рис. 1.9.(а) и незначительно расходится с той же кривой 1 на на рис. 1.9.(б).

Увеличение концентрации кислорода в матрице Si до значений  $C_{am}^{bulk} = 10^{21}$  см<sup>-3</sup>, типичных для низкодозового SIMOX процесса, кардинально меняет поведение функции Q = Q(T), описывающей отношение потоков кислорода (см. кривую 3 на рис. 1.9. и на вставке к рис.(б)). При увеличении концентрации кислорода в Si, поток его атомов к преципитатам SiO<sub>2</sub> значительно увеличивается и противоток междоузельных атомов кремния практически не сказывается на величине мощного потока кислорода (кривая 3 проходит вблизи уровня Q = 1 независимо от температуры). Вместе с тем, увеличение концентрации междоузельных атомов кремния,  $C_I^{bulk}$ , вокруг частицы фазы, что также характерно для ионно-облученного Si, существенно ослабляет поток реагента (кислорода) к включению фазы и может его практически полностью блокировать (см. выход на насыщение кривых 4,5 на рис. 1.9.(а) и резкий спад этих же кривых в области высоких температур на рис. (б)). При увеличении концентрации междоузельных атомов кремния в Si матрице,  $y_I^{bulk} = 10^5$  (кривая 4) и 107 (кривая 5) происходит уже не отток инжектированных при окислении кремния междоузельных атомов от поверхности центров новой фазы, а, напротив, сток междоузельных атомов из окружающей матрицы на поверхность частиц фазы, что и блокирует дальнейшее фазообразование. Здесь необходимо отметить, что в случае ионной имплантации, когда матрица Si пересыщена собственными междоузельными атомами только в тонком (обычно менее 1 мкм) приповерхностном слое, пересыщение может быть значительно уменьшено за счет эффективного ухода атомов из области фазообразования в объем кристалла или на различного рода стоки. Некоторые численные оценки диффузионного оттока междоузельных атомов из зоны реакции фазообразования в ионно-имплантированном Si приведены в следующей главе работы.

И, последнее, подход авторов [161] (см. также [169, 170]) позволяет наглядно показать каталитический эффект углерода в преципитации кислорода. В присутствии атомов третьего типа (углерода, а первые два типа – это сам кремний и кислород) в Si, баланс атомарных потоков вблизи включения  $SiO_2$  усложняется. Задача трех потоков – атомов кислорода, углерода и междоузельного кремния – рассмотрена в только что упомянутых работах в приближении линейной комбинации двух потоков, что позволило записать следующее соотношение для линейного несоответствия сферического включения фазы каверне в матрице Si (сравните с формулой (1.20) на стр. 56)

$$\delta \approx \frac{3k_B T}{f_{\varepsilon} \Omega_{SiO_2}} \ln \frac{C_{cm}^{eq}}{C_{cm}} + \frac{3\sigma}{f_{\varepsilon} r_p} \left(1 - \frac{1}{X}\right), \qquad (1.36)$$

Из этого соотношения следует, что пересыщение Si углеродом  $C_{cm}^{eq}/C_{cm}$  <1 уменьшает напряжения, сопровождающие нуклеацию и рост частицы SiO<sub>2</sub>. Уменьшение напряжений происходит в результате малого увеличения объема преципитата и значительно бо́льшего увеличения размера полости при добавлении к каждому из них атома углерода. Приведем здесь весьма любопытный пример пересыщения Si углеродом. В работе [171] показано, что в эпитаксиально рекристаллизованных слоях Si, предварительно аморфизованных ускоренными ионами  $Si^+$ , а затем облученных ионами  $C^+$ , метастабильная растворимость углерода достигает при температуре  $700 \div 950$  °C величины  $(3 \div 7) \times 10^{20}$  см<sup>-3</sup> (сравните с кривой, помеченной как  $C_i$  на Рис. 1.8., стр. 59). Согласно [171], растворимость повышается вследствие релаксации напряжений на движущейся границе раздела аморфный/кристаллический Si . Релаксация напряжений происходит посредством пересыщения атомами углерода движущейся границы раздела. В приготовленном таким образом Si, можно ожидать значительного увеличения эффективности зарождения и роста включений SiO<sub>2</sub> . Но, все же, необходимо напомнить, что уплотнение преципитатов SiO<sub>2</sub> при образовании фазы SiO<sub>2</sub>C<sub>x</sub> приводит к повышению поверхностного натяжения у частиц тройной фазы оксикарбита кремния (см. стр. 53), что понижает эффективность их дальнейшего роста.

Рассматривая роль типа имплантируемых ионов в радиационно-стимулированных процессах в Si, очевидно упущена зависимость радиационных нарушений от атомной массы имплантируемого химического элемента или от молекулярной массы, коль скоро из источника ионов имплантера вытягивается пучок молекулярных ионов (на стр. 54 упоминаются ионы гемиоксида азота  $N_2O^+$ , используемые в экспериментах по синтезу слоя оксинитрида кремния). Исчерпывающее описание т.н. молекулярного эффекта, суть которого состоит в том, что число дефектов, создаваемых в полупроводниковом кристалле одним молекулярным ионом  $X_n^+$ , может не совпадать с числом дефектов, порождаемых n атомарными ионами элемента X, имеющими ту же начальную скорость, читатель может найти в работах [172, 173]. В данной же работе, во второй ее главе, мы не раз вернемся к особенностям ионно-стимулированных процессов, обусловленных химической активностью по отношению к кремнию имплантируемых в больших дозах ионов (азота и кислорода). А в третьей главе будут рассмотрены особенности образования простейших вторичных радиационных дефектов в *Si*, облученном малыми дозами различных ионов, малыми настолько, что возможно образование только лишь простейших комплексов дефектов. Такая упрощенная картина ионно–лучевой модификации *Si* позволит разделить эффекты массы и химической активности примесных атомов в производстве радиационных дефектов.

## 1.3.2 Энергия имплантации

Кинетическая энергия ионов (энергия имплантации), внедряемых в твердое тело. определяет несколько технологически важных факторов. Среди них, толщина облученной области твердого тела-мишени, средняя степень радиационного повреждения облученного слоя, пространственное распределение потерь энергии ионов при их упругом и неупругом рассеянии на атомах мишени (профиль потерь энергии и радиационных повреждений) и, следовательно, профиль пробегов ионов и топография ионно-модифицированной поверхности, а также максимальная концентрация примеси, имплантированной в мишень при фиксированной дозе облучения. Из работ почти трилпатилетней лавности (см., например, [174]) известно, что облучение Si при комнатной температуре относительно легкими ионами (под легкими обычно понимают ионы с массой, меньшей атомной массы самого Si), например, кислорода, приводит к появлению только простейших дефектов, если линейные потери ионов в упругих столкновениях не превышают 15 эВ/Å/ион. Частичное перекрытие дефектных областей происходит при удельных упругих потерях энергии ионов, близких к значению  $1.5 \times 10^{19}$  кэB/см<sup>3</sup>; при больших удельных потерях – наступает эффективное перекрытие дефектных областей в *Si* с аморфизацией приповерхностной области кристалла в случае превышения критической величины 10<sup>21</sup> кэB/см<sup>3</sup>. Как видно из Рис. 1.10.(б), удельные потери энергии ионов кислорода, имплантируемых в диапазоне доз, типичных для ионно-лучевого синтеза скрытого слоя SiO<sub>2</sub> в Si, значительно превышают критическую величину аморфизации приповерхностной области Si. По этой причине кристалл обычно подогревают при синтезе КНИ структур (роль температуры Si при облучении рассмотрена в соответствующей разделе работы).

На Рис. 1.10.(а) приведены результаты расчетов по программе TRIM (см., на-



Рис. 1.10.: Результаты расчетов по программе TRIM распределений пробегов ионов кислорода в Si (а) и распределений потерь энергии ионов при их упругом (б) и неупругом (в) рассеянии на атомах мишени. Кружки на рис. (в) соответствуют суммарным ионизационным потерям энергии ионов и порожденных ионами атомов отдачи. Дозы имплантации, энергии ускорения и параметры профилей пробегов ионов (Rp – средний проективный пробег ионов,  $\Delta Rp$  – дисперсия пробегов, Sk – скошенность профиля пробегов) приведены для каждой из трех изображенных на графиках кривых.

пример, [175]) профилей пробегов ионов кислорода, ускоренных до энергий 30, 200 кэВ и 1 МэВ. Все профили имеют одинаковую высоту, но, естественно, разные дозы имплантации. За основу была выбрана доза  $7.5 \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  при энергии ионов 200 кэВ. Эта доза ниже критической дозы формирования скрытого слоя  $SiO_2$  в Siи, как следствие, изменения тормозной способности мишени [88], но достаточна для появления преципитатов диэлектрической фазы. Рис. 1.10.(а) иллюстрирует очевидный способ уменьшения дозы имплантации при синтезе скрытого слоя диэлектрической фазы в Si. Способ состоит просто в уменьшении энергии ускорения ионов. При меньшей энергии ионов можно понизить и их дозу, необходимую для создания некоторого заданного уровня пересыщения матрицы Si примесными атомами. Так, кривая 3 на рис. 1.10.(а) соответствует дозе всего лишь  $2.8 \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  при энергии ионов 30 кэВ.

Имплантация ионов малой кинетической энергии ( < 80 кэВ) дала новый импульс в развитии SIMOX процесса [176], его SIMNI варианта [109], а также в изучении роли междоузельных атомов кремния в радиационно-стимулированных процессах. Так, в работе [109] показано, что высокого качества КНИ структуры со скрытым слоем  $Si_3N_4$  могут быть получены при облучении Si ионами азота с дозой  $6 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{см}^2$ и энергией 50 кэ<br/>В $(T_{impl}\sim 600^{\circ}{\rm C}$  ,  $T_{an}\sim 1300^{\circ}{\rm C}$  , 2 часа в атмосфере азота с<br/> 2%добавкой кислорода). Как отмечается авторами этой работы, малая дисперсия профиля пробега ионов, т.е. крутизна профиля, в сочетании с почти нулевой асимметрией профиля, т.е. с резким спадом концентрации атомов азота на ближнем к поверхности пластины Si крыле профиля, сыграли определяющую роль в формировании КНИ структуры с 50 нм рабочем слоем Si . Как видно из рис. 1.10.(а), затягивание ближнего к поверхности склона профиля пробегов ионов уменьшается с уменьшением энергии ионов. Это и означает уменьшение асимметрии распределения, т.е. стремление к нулю скошенности *Sk*, являющейся численной мерой асимметрии. Для справки заметим, что скошенность, согласно [46], определяется как  $Sk = \mu_3/(\mu_2)^{3/2}$ , где  $\mu_i$  – это *i*-й центральный момент распределения пробегов ионов. В работах автора настоящей диссертации [177, 178] показано, что симметричное распределение пробегов ионов (гауссов профиль) соответствует равенству потерь энергии ускоренных ионов в упругих (с усреднением флуктуаций длин путей пробегов) и неупругих (с усреднением флуктуаций электронных потерь) столкновениях с атомами мишени; преобладание упругих потерь приводит к положительной величине асимметрии профиля пробегов ионов, когда "хвост" распределения длиннее на бо́льших глубинах: преобладание ионизационных потерь – обуславливает отрицательную асимметрию (сравните упругие и неупругие потери энергии ионов кислорода при разных начальных энергиях ионов, представленные на рис. 1.10.(б,в)).

Уместно сказать здесь несколько слов о том, что при создании, например, резких p-n переходов в Si или при изготовлении электрических контактов к КНИ структурам с тонким слоем Si, особенно актуальным становится влияние точечных дефектов (междоузельных атомов) Si как на перераспределение атомов легирующих примесей, так и на надежность электрических контактов к структурам.

К примеру, в совместной работе [179] автора настоящей диссертации показано, что стандартная металлизация неприемлима в случае изготовления микроэлектронных устройств в слое кремния КНИ структур : *Al* контакты отлетают от кремния. Данные микроскопии свидетельствуют (см. рис. 1.11.(а)), что ненадежность *Al* контактов обусловлена формированием крупных пор на границе раздела металла с кремнием. Как показано в [179], поры формируются из неравновесных вакансий кремния, появляющихся вследствие ухода междоузельных атомов в металл. Выходом из подобной ситуации явилось создание контактов, являющихся диффузионным барьером для междоузельных атомов кремния, на основе, например, аморфных металлических стекол (см. рис. 1.11.(б)).

В конце 80-х годов был обнаружен эффект значительного диффузионного размытия резких профилей концентрации легирующих примесей при отжиге Si, подлегированного ионами малых энергий [180, 181]. Приведем пример. На начальном этапе отжига Si при температуре  $\sim 800^{\circ}\mathrm{C}$ , подлегированного ионами бора с энергией 15 кэВ, наблюдается почти 1000-кратное увеличение коэффициента диффузии бора [182], что обуславливает диффузионную длину примесных атомов за время существования ускоренной диффузии порядка 60 нм [183], что может превышать желаемую толщину p-n перехода. Интенсивные исследования ускоренной диффузии атомов легирующих примесей принесли первые плоды к середине 90-х годов, хотя и продолжаются до настоящего времени. Существенным прогрессом в понимании происходящих процессов явилась модель Giles [184], известная как "+1" модель. Согласно ей, торможение каждого имплантированного иона завершается столкновением замещения, при котором образуется один собственный междоузельный атом Si ("+1" атом); все остальные первичные точечные дефекты отжигаются при повышении температуры Si до 800°C; последующие процессы, как-то, формирование вторичных радиационных дефектов и перераспределение легирующих примесей (не-



Рис. 1.11.: Данные ПЭМ (они не были включены в работу [179]) о состоянии контакта  $Al-{\rm KHI}$  (а) и  $NiNb-{\rm KHI}$  (б) после 8 часового отжига при 370°С .

стационарная, или иначе переходная, ускоренная диффузия), контролируются этими "+1" междоузельными атомами Si (см., например, модель переходной ускоренной диффузии и электрической активации атомов бора [183]).

Установление существенного вклада междоузельных атомов в диффузионное перераспределение легирующих Si примесей, известное и ранее [185, 186], но не имевшее ранее столь важной роли в технологическом плане, открыло в радиационной физике полупроводников т.н. "междоузельный" этап, в то время как период с 60-х по 90-е годы называют "вакансионным". Действительно, в вопросах радиационного легирования полупроводниковых кристаллов первичным пунктом является сохранение монокристалличности материала или, иначе, условия аморфизации его облученной области. Количественной мерой аморфизации принято считать некоторую критическую концентрацию комплексов радиационных дефектов вакансионного типа [26] (в практике ионной имплантации обычно говорят о критической дозе ионов, т.н. дозе аморфизации, которая, вообще говоря, зависит от прочих условий облучения). Например, в работе Герасименко с соавторами [187] определена критическая концентрация дивакансий  $(7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3})$  и тетравакансий  $(4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3})$ , т.н. Si–P3 центры). В настоящее время наиболее актуальным предметом исследований "межлоузельной" радиационной физики является изучение зависимости интенсивности переходной ускоренной диффузии (ПУД) примесных атомов от

- массы ионов ПУД усиливается с ростом массы ионов при равных пробегах (15 кэВ B<sup>+</sup>, 35 кэВ P<sup>+</sup>, 80 кэВ As<sup>+</sup>); однако, обнаружено существенное отклонение от уже общепринятой "+1" модели, состоящее в том, что ионы разных масс, но одной начальной энергии, приводят к приблизительно одинаковому эффекту ПУД [188];
- дозы, скорости набора дозы и температуры Si при облучении зависимость ПУД от скорости набора дозы проявляется при  $T_{impl} > 600^{\circ}$ С , а при  $T_{impl} \approx 800^{\circ}$ С кластеры междоузельных атомов и вакансий не образуются [189];
- близости поверхности Si, т.е. энергии ускорения ионов ПУД подавляется при эффективном стоке междоузельных атомов кремния на поверхность кристалла; согласно [190], длина рекомбинации междоузельных атомов на поверхности Si составляет ~ 100 нм при 800°C; авторы [191] приводят на порядок меньшую величину (10 нм); возможно, что в [190] получено завышенное значение, являющееся результатом примененной авторами техники стравливания поверх-

ности *Si*, с целью ее приближения к дефектой области кристалла, при котором (стравливании) возможна инжекция вакансий с поверхности [192]; следует также отметить другую причину расхождения результатов работ [191] и [190], обусловленную различием механизмов формирования дефектов вблизи поверхности *Si* и на глубине конца пробегов ионов, ускоренных до МэВ-х энергий как в [190] (по поводу различия механизмов см. стр. 74);

• совместной имплантации ионов кэВ-ных и МэВ-ных энергий – подавление ПУД происходит в результате того, что созданные МэВ-ми ионами Si<sup>+</sup> вакансии в Si значительно уменьшают концентрацию междоузельных атомов кремния, генерированных при торможении, например, 40 кэВ-ых ионов [193],

а также изучение кинетики роста и коалесценции "концепробежных" (end-of-range) дислокационных петель междоузельного типа (см., например, [194]) и определение условий паритета диссоциативного вакансионного и kick-out механизмов, при котором наблюдается резкое подавление диффузии примесных атомов из-за полной аннигиляции собственных междоузельных атомов и вакансий *Si* (создание квантоворазмерных *p-n* переходов, т.е. диффузионных профилей толщиной менее 20 нм с резкой границей [195]).

Тривиальная, на первый взгляд, возможность ионно-лучевого синтеза КНИ структур при меньших дозах облучения, появляющаяся при уменьшении энергии ускорения ионов, оказалась, на поверку, не столь простой задачей, если учитывать всю совокупность процессов от синтеза структур и до изготовления приборов. Поэтому, в ряде работ (см., например, [196, 127]) предложено противоположное решение, состоящее в увеличении энергии имплантации и переходе в МэВ-ю область ускорения ионов. По-видимому, единственным, но существенным, преимуществом высокоэнергетического синтеза КНИ структур является относительно слабое радиационное повреждение приповерхностного слоя Si (сравните величины упругих потерь энергии ионов кислорода, приведенных на рис. 1.10., стр. 66). Вследствие малых упругих потерь энергии ионов МэВ-й энергии вблизи поверхности Si (<0.5 мкм), для сохранения монокристалличности облученных слоев, согласно [127], достаточен нагрев подложки до  $T_{impl} \sim 150 \div 200^{\circ}$  С даже при внедрении дозы  $2 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{см}^2$ . Еще одним достоинством высокоэнергетического ионно-лучевого синтеза КНИ структур, компенсирующим необходимость увеличения дозы имплантации, авторы [127] считают возможность синтеза глубоко залегающих слоев диэлектрика. Однако, если речь не идет о создании локальной изоляции, то более выгодным способом создания
КНИ структур с относительно толстым рабочим слоем  $Si \ (> 0.3 \div 0.5 \text{ мкм})$  является метод термокомпрессионного соединения окисленных пластин Si с последующим утонением одной из них либо по обычной технологии (остаточная шероховатость поверхности  $\delta \sim \pm 0.5$  мкм), либо по технологии ELTRAN (Epitaxial Layer TRANsfer by bonding and etch back of porous silicon), позволяющей получать слои Si минимальной толщины 470 нм с шероховатость поверхности 14 нм, или по технологии ÅcuThin (computer-controlled polishing tool with a continuous film-thickness measurement feedback to a computer), характеризуемой значительно меньшей шероховатостью поверхности КНИ структуры  $\delta \sim 10 \div 15$  Å, но применяемой все же для локальных областей (см., например, [197] или [19]).

И последнее замечание относительно т.н. Rp/2 эффекта при высокоэнергетической имплантации в Si . В работе [198] впервые сообщалось о гетерировании кислорода на половинной глубине среднего проективного пробега Rp ионов кислорода, имплантированных в Si с МэВ-й энергией. Причем, если радиационные дефекты (центры гетерирования) в Si , облученном ионами кэВ-х энергий, устранялись отжигом 700–800° С , то дефекты в области Rp/2 кремния, облученного ионами МэВ-й энергии, разрастаются при этих температурах, а отжиг их происходит только при  $T_{an} > 1000°$  С . Естественно, что это негативная черта высокоэнергетичного имплантационного процесса, т.к. Rp/2-дефекты находятся в области кристалла, предназначенной для изготовления микроэлектронных устройств, а отжиг их затруднен по сравнению со стандартной имплантацией ионов кэВ-й энергии.

Из первых результатов следовало, что Rp/2-дефекты имеют вакансионную природу. Об этом писал, например, Coffa [199], основываясь на данных метода DLTS и профилирования образцов методом сопротивления растеканию. Такой результат лежал в русле устоявшихся представлений, сформулированных для случая имплантации ионов кэВ-го диапазона энергий ускорения. Если мы обратимся к ставшему уже классическим сборнику работ по радиационной физике полупроводников (под ред. Смирнова [26]), то найдем там следующее по поводу областей локализации дефектообразования (и фазообразования) в ионно-облученных слоях полупроводников и, в частности, Si : (1) вплотную к поверхности, куда стекают первичные радиационные дефекты; (2) (0.7 – 0.8)Rp – область максимальных упругих потерь энергии тормозящихся ионов (максимальная концентрация вакансий); (3) на глубине Rp, где максимальна концентрация имплантированных атомов; (4) на глубине (1.5 – 2)Rp, где максимальна концентрация атомов отдачи (междоузельные атомы

Si). Согласно приведенной градации, ближе Rp находятся вакансии. Уточним этот результат для случая МэВ-х ионов : 96% пар Френкеля рекомбинируют, а остальные вакансии и междоузельные атомы пространственно разделяются относительно Rp; вакансии находятся ближе к поверхности и формируют простейшие комплексы типа дивакансий и пар вакансия-примесный атом [199]. Непонятным оставалось, почему на глубине Rp/2 и почему вакансионные комплексы не отжигались как обычно при 700 ÷ 800° С. Ситуацию прояснили совсем недавние эксперименты [200, 201] по маркированию дефектов атомами меди. Выяснилось, что после имплантации простейшие комплексы дефектов, как предположили авторы указанных работ, несмотря на явное противоречие модели "+1" (см. стр. 68), – мельчайшие междоузельные петли, занимают весь слой кристалла от поверхности и практически до глубины пробега ионов Rp. Выявить эти скопления междоузельных атомов кремния оказалось проблематичным из-за их малых размеров и слабой электрической активности. И только метод декорирования атомами меди оказался успешным и позволил авторам [201] изучить температурную эволюцию междоузельных дефектов в области от поверхности Si до глубины пробега ионов : профиль маркирующих атомов "Cu", широкий до отжига, сжимался со временем отжига при одновременном увеличении его пика и снижении концентрации "меченых" атомов на периферии ( у поверхности и вблизи *Rp*) с последующим общим уменьшением концентрации атомов во всей облученной области Si. По физическому смыслу, авторы [201] наблюдали явление коалесценции в ансамбле выделений второй фазы, описанное в классической работе Лифшица и Слезова [202] (относительно дислокационных петель см. обзор Слезова [203]), и наблюдавшееся ранее, применительно к проблемам КНИ процессов, в экспериментах по ионно-лучевому синтезу КНИ структур в виде формирования слоя преципитатов новой фазы, находящегося между поверхностью Si и скрытым слоем диэлектрической фазы (т.н. "hump" слой) [84, 81, 97, 204] (более детально см. в следующей главе). Теперь стало понятно необычное на первый взгляд поведение *Rp*/2-дефектов. Укрупнение дислокационных петель, происходящее за счет "поедания" петель на периферии, воспринято сразу как формирование Rp/2-дефектов при  $T_{an}$  >700°C . Естественно, что для удаления разросшихся петель требуется более высокая температура (растворение и сток междоузельных атомов на поверхность или в более глубокие слои Si ) или специальный режим отжига (о нестационарных режимах отжига см. в нижеследующем разделе).

Таким образом, авторы [200, 201] показали, что образование вторичных ради-

ационных дефектов в Si, облученном ионами МэВ-х энергий, не укладывается в рамки представлений модели "+1" междоузельный атом [184] (см. стр. 68). К слову заметить, выявленное отклонение было устранено в том же году. Исследуя низкотемпературные (77-323 K) режимы дефектообразования в Si при МэВ-х энергиях имплантируемых ионов кремния, Huang и Mitchell [205] пришли к выводу о различных механизмах формирования дефектов вблизи поверхности Si и на глубине. соотвествующей концу пробега высокоэнергетичных ионов. Различие в дефектообразовании обусловлено, во-первых, значительно разной объемной плотностью генерации первичных дефектов вблизи поверхности кристалла и вблизи Rp ионов (см. кривую 2 на рис. 1.10.(б) стр. 66; заметим, что при кэВ-х энергиях имплантации отношение максимальных и минимальных упругих потерь энергии ионов в средней части длины их пробега обычно порядка 2-3, согласно же кривой 2, это отношение  $G_n(1.25Rp)/G_n(0.25Rp) \sim 6)$ , и, во-вторых, различие обусловлено существенным ослаблением лействия поверхности (как стока для точечных лефектов) на дефекты. генерируемые глубже 0.1 мкм (согласно [190], длина поверхностной рекомбинации междоузельных атомов кремния порядка 0.1 мкм).

Уже обсуждены почти все, перечисленные в начале этого пункта, технологически важные факторы, определяемые кинетической энергией имплантируемых в твердое тело ионов. Остался последний – топография ионно-модифицированной поверхности. Из различных аспектов модификации поверхности радиационными методами, ограничимся рассмотрением формирования периодического рельефа на поверхности, т.е. структуры, которая может быть рассмотрена как дифракционная решетка, неразрывно связанная с некоторым интегральным оптоэлектронным устройством, что представляет интерес для поиска новых решений, например, проблемы вводавывода оптического излучения, на основе исследования мезоскопических оптических эффектов в ионно-модифицированных поверхностях.

Интересуясь оптическими эффектами на периодических радиационно– модифицированных поверхностях и, в первую очередь, их особенностями в отражении электромагнитного излучения, мы предпошлем рассмотрению ионно–лучевой модификации поверхности твердых тел некоторый экскурс в историю изучения взаимодействия когерентного оптического излучения с полупроводниковыми кристаллами. Итак, в 1960 году американским исследователем Maiman T.H. был создан первый лазер (LASER – light amplification by stimulated emission of radiation) на кристалле рубина ( $\lambda = 6943$  Å) (см., например,[40]). На выходе из резонатора лазерной установ-

ки предполагалось использовать зеркала из полупроводниковых кристаллов GaAs, InSb, Ge и Si, поверхность которых, ориентации (111), имела шероховатость не более четверти длины волны зеленого света ( $\lambda_{ar} \sim 4900 \div 5300$  Å). Для установления радиационной стойкости зеркал, исследовалось отражение 100% плоско-поляризованного света с электрическим вектором, лежащим в плоскости падения на полупроводниковые кристаллы, ориентированные по отношению к падающему излучению под углом псевдо-Брюстера. Поясним, что эффект Брюстера состоит, в частности, в отсутствии отраженной волны от границы раздела двух диэлектриков без дисперсии, если падающая волна поляризована параллельно плоскости падения (см., например, [40]). Угол падения излучения, при котором имеет место эффект Брюстера, определяется выражением  $\theta_{Br} = \operatorname{arctg}(n_2/n_1)$ , где излучение падает со стороны среды с показателем преломления n<sub>1</sub> и преломляется в среду n<sub>2</sub>. В случае диэлектрика с дисперсией, т.е. с истинным поглощением, на зависимости коэффициента отражения оптического излучения от угла его падения существует острый минимум, который и называется углом псевдо-Брюстера. Применительно к отражению оптического излучения от границы раздела воздуха со средой с истинным поглощением, отражение минимально при падении излучения под углом псевдо-Брюстера.

Обнаружено [206], что отражательная способность зеркал возрастает по мере увеличения экспозиции и интенсивности излучения (средняя плотность мощности составляла 10<sup>4</sup> ÷ 10<sup>5</sup> BT/см<sup>2</sup> и увеличивалась на порядок в фокальной плоскости фокусирующей линзы) от 15% до 60% при падении излучения под углом псевдо– Брюстера (~ 75°) и на 30% – 40% при нормальном падении.

Увеличение отражательной способности полупроводниковых зеркал отнесено к увеличению концентрации свободных носителей до величины ~ 10<sup>21</sup> см<sup>-3</sup>, происходящему за счет поглощения оптического излучения в полупроводниках. Более детальное исследование поверхности зеркал выявило образование системы параллельных полос [207], т.е. гофрирование поверхности. Каждый гофр представлял собой полосу материала, насыщенного радиационными дефектами. Направление гофров не зависело от кристаллографии поверхности и все они были ориентированы вдоль проекции лазерного луча на облучаемую поверхность, что было проверено вращением образцов вокруг нормали к их поверхности. Появление гофров было связано с дифракционными эффектами в фокальной плоскости фокусирующей излучение линзы, приводящими к модуляции интенсивности лазерного излучения по поверхности зеркала обуславливающей распыление материала в полосах максимальной интенсивности засветки и внесение радиационных дефектов между полосами. Распределение интенсивности света в фокальной плоскости линзы рассчитывалось в [207] со ссылкой на книгу [208] как

$$\frac{I(z=0,v)}{4I_{\circ}} = \left[\frac{J_{1}(v)}{v}\right]^{2},$$
(1.37)

где плоскость x - y декартовой системы координат x, y, z лежит в фокальной плоскости линзы,  $I_{\circ}$  – интенсивность падающего излучения,  $v = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{a}{f} \sqrt{x^2 + y^2}$ , 2a = 5 см – апертура линзы, f – фокусное расстояние,  $J_1$  – функция Бесселя первого порядка. Приравнивая нулю производную от правой части соотношения (1.37), вычисленную по правилу дифференцирования Бесселевых функций (см., например, [209])

$$\left(\frac{d}{v\,dv}\right)^n \left[v^{-\nu}J_\nu(v)\right] = (-1)^n v^{-\nu-n}J_{\nu+n}(v).$$

получим равенство  $J_1(v)J_2(v)=0$ , которое сводится к простейшему тригонометрическому уравнению  $\cos(2v)=0$  для больших v,

$$J_{\nu}(v \gg 1) \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi v}} \cos\left(v - \frac{\pi}{2}\nu - \frac{\pi}{4}\right).$$

Преобразуя решение тригонометрического уравнения,  $2v = \pi/2 + 2\pi m$ ,  $m = 0, \pm 1, \pm 2, ...,$  приходим к выражению для расстояния между пиками интенсивности, записанному Birnbaum [207] в виде

$$\frac{4}{1+4m}\sqrt{x^2+y^2} \equiv d_v = \frac{\lambda}{2}\frac{f}{a} \tag{1.38}$$

Экспериментальная проверка соотношения (1.38) была выполнена при нескольких значениях фокусного расстояния (f = 5, 10, 15, 20 и 50 см). При большом фокусном расстоянии дефекты не появлялись, при малом (f = 5 см) – гофры сливались, и только в диапазоне  $f = 10 \div 20$  см период модуляции поверхности хорошо описывался выведенной формулой (1.38). При этом, длина модуляции  $d_v$  изменялась от 2 до 3 мкм.

Представляет интерес зависимость возникновения волнообразного рельефа на поверхности полупроводниковых зеркал от угла падения излучения. Заметим, что на стр. 80 рассмотрена аналогичная зависимость для случая ионной имплантации. Выбрав фокусное расстояние из надежного диапазона, f = 15 см, Birnbaum [207] показал, что модуляция профиля поверхности наступает только при угле падения лазерного излучения, превышающем 50° (вблизи угла псевдо–Брюстера  $\theta_{Br} \sim 75^\circ$ , когда отражается только минимальная часть энергии падающего излучения), и в диапазоне углов падения от 50 до 82° период модуляции поверхности не зависит от угла. При меньших углах,  $\theta < 50^{\circ}$ , наблюдалось только лишь незначительное повреждение поверхности.

Исследования Birnbaum [206, 207] были продолжены в работах Emmony et al 210], Lowder et al[211], Walters [212] и Affolter et al[213], в которых детально изучен вопрос о зарождении регулярного рисунка на поверхности диэлектрических материалов при воздействии лазерного излучения. В частности, Walters [212], разрабатывая идею Lowder et al [211] о поддерживаемых лазерным излучением детонационных волнах на поверхности твердого тела в воздухе (LSD – laser supported detonation waves on solids surface in air), пришел к выводу о важной роль поверхностных рассеивающих центров в процессе зарождения рисунка. Если таковыми являются металлические частицы (например, частицы металла, попавшие на поверхность зеркала из разряда лазера), то возможно существенное усиление электрического поля лазерного пучка и, как следствие, электрический пробой по воздуху или по поверхности твердого тела (зажигание плазмы в воздухе или на поверхности) с сильным разогревом и рождением дефектов в твердом теле. Идея усиления падающего оптического излучения малыми металлическими частицами, происходящего за счет резонансного рассеяния света на этих частицах, оказалась, как мы знаем теперь, весьма плодотворной, например, в разработке методов нанометровой литографии [32] или же в модификации оптических свойств (прохождение, отражение) прозрачных диэлектрических материалов, осуществляемой посредством внедрения в их объем металлических частиц, настроенных на рассеяние падающего излучения с возбуждением резонансных поверхностных плазмонов (см., например, свойства аморфного SiO<sub>x</sub> с внедренными частицами Ga [214] или свойства силикатного стекла с частицами серебра [215]).

Весьма поучительным представляется пример из истории изучения лазерного отжига Si – пример формирования периодической структуры в виде круговых гофров на поверхности Si, покрытого пленкой металла, при стимуляции реакции силицидообразования лазерным лучом. Действительно, после засветки пластины Si, покрытой 200 нм слоем палладия Pd и помещенной в камеру с остаточным давлением 1 Торр, излучением импульсного (30 нсек) ниодимового Nd : YAG лазера ( $\lambda = 1.06$  мкм) с дозой 3 Дж/см<sup>2</sup>, обнаружено [213] модулирование поверхности в виде концентрических колец радиусом  $r_n = n\lambda$  (при нормальном падении излучения). Объяснение состояло в следующем. При реакции образования силицида палладия происходит уменьшение объема, занимаемого атомами кремния и палладия, т.к. плотность силицида больше. Эффективность образования силицида пропорциональна интенсивности засветки. Интенсивность засветки имела радиальное периодическое распределение, возникающее вследствие интерференции падающего излучения с рассеянным на пылинках вблизи поверхности мишени. В итоге, уменьшение объема  $\Delta V \sim 12\%$ , соответствующее образованию фазы PdSi, и  $\Delta V \sim 15\%$ , отвечающее фазе  $Pd_2Si$ , обусловили максимум амплитуды модуляции поверхности, равный ~ 50 и 56 нм для этих двух фаз (образование той или иной фазы зависит от условий эксперимента). Заметим, авторы приведенной работы [213] не имели цели исследования модуляции поверхности. Напротив, их вывод состоял в том, что для получения однородных пленок с помощью лазерного отжига необходимо меньшее (1 Торра) остаточное давление или, по крайней мере, отсутствие рассеивающих свет пылинок.

Вернемся обратно к методу ионной имплантации, который в конце 70-х годов принял эстафету по "гофрированию" поверхности Si, тем более что в самое последнее время кремниевые структуры с волнообразным поверхностным рельефом вызвали неподдельный интерес в связи с разработкой на их основе полевых транзисторов с одномерным каналом (структуры типа кремниевой квантовой проволоки) [ 216]. Кремниевые квантовые проволоки изготавливаются с применением метода ионной имплантации, но различным способом. Японские исследователи [216] сначала формируют V-образный рельеф на поверхности пластины Si методом электроннолучевой литографии с последующим жидкостным травлением (KOH). Затем, Si с Vобразной поверхностью облучается 25 кэВ-ми ионами О<sup>+</sup> с тем, чтобы после отжига под каждой впадиной V-образного профиля образовалась квантоворазмерная (~ 10 нм) нить Si, окруженная со всех сторон диэлектриком ( $SiO_2$ ). Другой подход предложен в работе российских авторов [217]. Стартовым материалом в [217] является КНИ структура с диэлектрическим слоем окисла кремния. Слой кремния, лежащий над окислом, распыляется наклонным ( $\theta = 4 \div 75^{\circ}$ ) пучком низкоэнергетичных  $(3\div10~{
m kyB})$  молекулярных ионов азота с дозой не менее 5 imes 10<sup>17</sup>  $N_2^+/{
m cm}^2$ , плотностью ионного тока  $50 \div 150$  нА при температуре образцов  $50 \div 750^{\circ}$  С. При удачном сочетании параметров распыления, наряду с утонением слоя Si и соответствующим приближением поверхности структуры к поверхности скрытого слоя SiO<sub>2</sub>, происходит насыщение оставшейся части слоя Si атомами азота с последующим превращением этой остающейся части слоя в слой нитрида кремния, имеющий волнообразный рельеф. Под каждым максимумом волнообразного слоя нитрида кремния находится

нитеобразная область Si, вытянутая вдоль образующей рельефа. Кремниевая нить оказывается окруженной диэлектриком со всех сторон : сверху и с боков – нитридом кремния, снизу – слоем SiO<sub>2</sub> КНИ структуры. Причем, под каждой впадиной волнообразного слоя нитрида кремния, там где ускоренные ионы азота достигли слоя SiO<sub>2</sub>, образуется оксинитрид кремния.

Оптимизация параметров распыления производилась на основе экспериментального исследования модификации поверхности Si пучком химически активных ионов [111, 218], которая осуществлялась непосредственно в камере растрового электронного Оже-спектрометра. Согласно [111], стационарный режим распыления устанавливается, начиная с дозы  $\sim 1.5 \times 10^{17} N_2^+/\text{см}^2$ , при которой ток Оже-электронов Siвыходит на постоянный уровень и не изменяется до дозы порядка ${\sim}6~{\times}~10^{17}$  $N_2^+/cm^2$  (см. Рис. 1.12. на стр. 80, заимствованный из работы [111]). При достижении стационарного режима распыления, как заключили авторы [111] из данных ИК спектроскопии, в приповерхностном слое Si КНИ структуры образуются области аморфной и кристаллической фаз Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (термины "аморфная" и "кристаллическая" в данном случае относятся к Si<sub>3</sub>N группам и означают нарушение или сохранение ближнего порядка). Увеличение дозы ионов от 6 до  $9 \times 10^{17} \ N_2^+/{
m cm}^2$  приводит к 10% возрастанию тока Оже-электронов без последующего изменения по мере дальнейшего набора дозы ионов. Точка скачка Оже-тока помечена на рис. 1.12. стрелкой с обозначением  $d_m$  (в работе [217] эта точка описана как критическая глубина травления по отношению к образованию рельефа на поверхности материала). И авторы [111], и авторы [217] обнаружили с помощью атомной силовой микроскопии, что скачек Оже<br/>–тока (точка  $d_m$ дозовой зависимости на рис. 1.12.) со<br/>ответствует появлению волнообразного рельефа на поверхности образца. После гофрирования поверхности, реализуются условия преимущественного образования аморфного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на одном из склонов гофров и заметного уменьшения концентрации азота (с 43 до 20 ат.%) – на другом склоне (см. вставку (б) на рис. 1.12.). Поясним, что при угле падения ионов  $N_2^+$  с энергией от 3 до 9 кэВ бо́льших  $\theta > 37^\circ$ , концентрация азота в приповерхностной области Si значительно ниже стехиометрии состава  $Si_3N_4$  даже при дозе имплантации 5  $\times$  10<sup>17</sup>  $N_2^+/cm^2$  [218]. Преимущественное формирование аморфного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> после гофрирования поверхности образца авторы [111] заключили из низкочастотного (с 850 до 830 см<sup>-1</sup>) сдвига основной полосы поглощения в образцах ИК волн (пик на спектре пропускания смещался от 850 см<sup>-1</sup>, что соответствует связям Si-Nв кристаллической фазе  $Si_3N_4$ , в сторону меньших частот 830 см<sup>-1</sup>, приписываемых



Рис. 1.12.: Зависимость величины тока Оже–электронов от дозы облучения Si ионами  $N_2^+$  с энергией 8 кэВ. Вставка (а) иллюстрирует начальную стадию распыления Si, вставка (б) – после образования микрорельефа. Иллюстрация приведена в оригинальной работе [111].



Рис. 1.13.: Зависимость периода волнообразного рельефа на поверхности Si и аморфного металлического стекла Metglass 2826A  $Fe_{32}Ni_{36}C_{14}P_{12}B_6$  от ширины распределения пробегов имплантированных ионов гелия и азота в материале мишени. Ширину профиля пробегов ионов, Г, авторы [219, 220] аппроксимировали полной шириной на половине высоты распределения (FWHM – Full Width at Half Maximum). График приведен в работе [220]. Данные по азоту получены в [217].

Si<sub>3</sub>N группам аморфного нитрида кремния).

Распыление материалов ускоренными ионами, зависящее от докального угда падения ионов и приводящее к развитию топографических неоднородностей на поверхности облучаемого твердого тела, как и конкурирующая с распылением сглаживающая появляющиеся неоднородности радиационно-стимулированная диффузия внедренных атомов и вязкость материала мишени, а также ионно-стимулированные фазовые превращения, возможные при имплантации ионов химически активных по отношению к матрице элементов, – процессы, определяющие в совокупности образование и развитие волнообразного рельефа на поверхности, например, кристаллов Si , достаточно сложны и по отдельности друг от друга. Вероятно поэтому в настоящее время нет единого теоретического описания радиационно-стимулированного образования волнообразного рельефа. Согласно [221], из экспериментов известно, что длина волны волнообразного рельефа на поверхности кристалла определяется коэффициентами распыления, радиационно-стимулированной поверхностной диффузии, вязкости, а кроме того – толщиной слоя кристалла, в которой выделена энергия ускоренных ионов. Связь между длиной волны рельефа  $\lambda$  и толщиной облученного слоя h установлена вот уже почти как пятнадцать лет на основе теории, аннонсированной в [222], изложенной более подробно в [219] и проверенной путем сравнения результатов с данными эксперимента в работе [220]. В этой теории рассматривается возникновение волнообразного рельефа при облучении, например, кристаллов Si ионами МэВ-х энергии химически инертных по отношению к материалу мишени элементов, что значительно упрощает задачу (малая эффективность распыления и отсутствие фазовых превращений). Основное положение состоит в том, что волнообразный рельеф возникает в результате релаксации латеральных механических напряжений в облученном приповерхностном слое. Заметим, что напряжения, развиваемые в плоскости поверхности мишени, не принимались во внимание ни в итерационной численной схеме расчета роста слоя SiO<sub>2</sub> при облучении Si ионами кислорода [88] (см. стр. 42), ни в аналитических моделях формирования скрытого [ 89] (см. стр. 44) или поверхностного [92] слоев  $Si_3N_4$  при внедрении в Si ионов азота.

Авторы [219] получили простое соотношение для длины волны гофрирования поверхности  $\lambda = h^{3/4}$ , где h – толщина облученного ионами слоя. Это соотношение получено на основе следующих соображений. Пусть в приповерхностном слое, толщиной h, однородного изотропного полупространства действуют, параллельно поверхности мишени (x-y – плоскость), однородные плоские напряжения  $\sigma_{\alpha\beta}$ , ( $\alpha, \beta = x, y$ ). Плоские напряжения вызывают поперечное (вдоль оси z) смещение точек слоя,  $\xi(x,y)$ . В результате поперечного смещения точек слоя h, появляется сила реакции опоры со стороны недеформированной части полупространства. Предполагается, что сила реакции опоры пропорциональна величине смещения  $\xi$  с коэффициентом пропорциональности  $\mu$ . Уравнение равновесия слоя h записывается в виде [223] (по повторяющемуся индексу подразумевается суммирование)

$$D\Delta^2 \xi - h \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left( \sigma_{\alpha\beta} \frac{\partial \xi}{\partial x_\alpha} \right) = -\mu \xi, \qquad (1.39)$$

$$\frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial x_{\beta}} = 0, \tag{1.40}$$

где ( $\alpha, \beta = x, y$ ),  $D = Eh^3/12(1 - \sigma^2)$  – жесткость пластинки при изгибе (цилиндрическая жесткость), E – модуль Юнга,  $\sigma$  – коэффициент Пуассона,  $\sigma_{\alpha\beta}$  – двумерный тензор напряжений. Уравнение (1.39) линеаризуется в приближении малых смещений  $\xi_{\circ} \rightarrow 0$  подстановкой двумерного тензора напряжений в виде  $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^{\circ} + \delta\sigma_{\alpha\beta}$  с последующим отбрасыванием членов с малой поправкой  $\delta\sigma_{\alpha\beta}$ , что позволяет записать

$$D\Delta^2 \xi_{\circ} + hp\Delta \xi_{\circ} + \mu \xi_{\circ} = 0, \qquad (1.41)$$

где тензор напряжений  $\sigma_{\alpha\beta}^{\circ}$ , имеющий нулевые скалывающие напряжения  $\sigma_{yx}^{\circ} = \sigma_{xy}^{\circ}$ = 0 и постоянное значение нормальных напряжений  $\sigma_{xx}^{\circ} = \sigma_{yy}^{\circ} = -p$ , соответствует очевидному решению  $\xi = 0$ . Решение линеаризованного уравнения (1.41) искалось в виде  $\xi_{\circ} = \xi_{\circ}^{*} \sin(kx)$ , что привело к соотношению, связывающему латеральные напряжения в слое толщиной h и длину модуляции поверхности  $\lambda = 2\pi/k$ 

$$Dk^4 - hpk^2 + \mu = 0. (1.42)$$

Решение квадратного уравнения относительно  $k^2$ , дает критическую величину латеральных напряжений

$$P_{crit}^2 = \mu h E/3(1-\sigma),$$
 (1.43)

приводящих к образованию периодических складок на поверхности с волновым числом

$$k_{crit}^2 = h^{-3/2} \sqrt{12\mu(1-\sigma^2)/E}$$
(1.44)

и длиной модуляции

$$\lambda = 2\pi/k_{crit} = ch^{3/4},\tag{1.45}$$

где коэффициент *c*, зависящий от упругих констант материала и силы реакции его недеформированной части,

$$c = 2\pi \left[ E/12\mu(1-\sigma^2) \right]^{1/4}$$
(1.46)

рассматривался авторами работы [219] как свободный параметр (вычисление его с достаточной точностью представляется затруднительным, т.к., как указывают авторы, модуль Юнга и коэффициент Пуассона соответствуют ионно-модифицированному материалу, а не, например, исходному кристаллическому кремнию; кроме того, сушественно немонотонное пространственное распределение пробегов ускоренных ионов в твердом теле значительно усложняет оценку силы реакции μ неповрежденной части материала и толщины деформированного слоя *h*). В итоге, авторы [219] аппроксимировали толщину слоя h полной шириной на половине высоты (full width at half maximum FWHM), которую обозначили через Г. распределения пробегов ионов. В своей следующей работе [220], они показали методом квазиодновременной полиэнергетической имплантации ионов гелия, направленном на создание однородного пересыщения примесными атомами приповерхностного слоя мишени разной толщины, что период модуляции поверхности определяется именно проективным пробегом ионов, а не дисперсией пробегов (страгглингом) как это предполагалось ранее [222]. Формула  $\lambda = c\Gamma^{3/4}$  достаточно хорошо описала результаты серии экспериментов (см. две верхние линии с "×" и "Δ" на рис. 1.13. стр. 80). Аппроксимируя результаты по облучению Si ионами гелия ( $\times$  на рис. 1.13.) и аморфного металлического стекла Metglass 2826A  $Fe_{32}Ni_{36}C_{14}P_{12}B_6$  ( $\Delta$ ), определены значения коэффициента c, равные  $c = 6.1 \; (\text{мкм})^{1/4}$  для облученного ионами  $He^+$  кремния и  $c = 3.3 \; (\text{мкм})^{1/4}$ для металлического стекла. Уточним, авторы [220] не приводят этих чисел, что, вообще говоря, легко сделать по приведенному в статье графику (см. рис.8 в [220] или, что то же самое, рис. 1.13. на стр. 80). Тем не менее, авторы подчеркивают, что отличие в значениях коэффициента с (см. формулу (1.46)), проявляющееся, в частности, в том, что прямая, проходящая на рис. 1.13. через крестики и соответсвующая случаю облучения кристаллов Si , лежит выше прямой, проходящей через треугольники и отражающей результаты облучения стекла, обусловлено различием материалов мишени, точнее различием упругих констант, в данном случае, кремния и металлического стекла. Поместив на тот же рис. 1.13. данные по имплантации ионов азота (см. кружки внизу рисунка, построенные по данным рис.4 из работы [ 217]), видно, что упругие константы Si, облученного ионами химически инертного гелия, значительно разнятся с упругими константами того же Si, но облученного

ионами химически активного азота, что, впрочем, очевидно, т.к. в последнем случае приповерхностный слой *Si* является по химическому составу нитридом кремния.

Удивительно, сколь разнообразны последствия изменения энергии ускорения ионов. В частности, энергия имплантации определяет (1) линейные потери энергии ионов при их распространении в твердом теле, что задает размер, плотность и форму каскадов смещенных атомов мишени, а также, вынесем это в отдельный пункт (2) локальную температуру в области торможения ионов, определяемую энергией, выделенной ускоренными ионами в процессе их рассеяния на атомах мишени, совместно с плотностью ионного тока; (3) отклонение формы распределения пробегов ионов от симметричного распределения (типа распределения Гаусса), т.е. величину и знак асимметрии распределения пробегов ионов; (4) величину дозы ионов примеси, обеспечивающую некоторое фиксированное значение концентрации примесных атомов в материале мишени; (5) специфические условия формирования вторичных радиационных дефектов, к примеру, влияние поверхности как стока на дефектообразование вдоль всего трека ионов при низкоэнергетичной ионной имплантации и различие режимов образования вторичных радиационных дефектов вблизи и вдали от поверхности, например, *Si*, при облучении кристалла ионами МэВ-ных энергий: (6) переход к режиму распыления поверхности, в частности, поверхности Si ионами азота малой энергии ускорения, с одновременным фазообразованием и, как результат, формированием волнообразного достаточно когерентного рисунка на поверхности Si, т.е. формированием дифракционной решетки. Причем, образующаяся решетка уже механически сопряжена с КНИ структурой в процессе ионного распыления Si и является ее органической частью, что весьма важно с точки зрения технологии планарной оптики (см. Введение и [9, 8]). Определенное осложнение в практическом использовании таких решеток состоит в том, что каждый гофр решетки имеет неоднородный состав (см. вставку (б) на рис. 1.12., стр. 80). Расчет оптических свойств решеток с неоднородным распределением диэлектрической проницаемости по ее элементарной ячейке требует, вообще говоря, разработки специального математического метода. Собственно в последней главе диссертации и приведен универсальный теоретический подход к описанию на единой основе оптических свойств одномерных и двумерных ограниченных периодических структур, естественным образом содержащий в себе расчет оптических свойств решеток, характеризуемых неоднородным распределением диэлектрической проницаемости материала решетки по высоте ее "волн".

## 1.3.3 Доза имплантации

Количество внедряемых в полупроводниковые кристаллы ионов – доза имплантации – определяется обычно из следующих соображений : (а) легирование полупроводников с целью создания *p*–*n* переходов ( $10^{13} - 10^{16}$  ионов/см<sup>2</sup>); (б) аморфизация приповерхностной области кристаллов (~  $10^{15}$  ионов/см<sup>2</sup>); (в) формирование на глубине среднего проективного пробега ионов включений новой фазы, нерастворяющихся при последующих высокотемпературных обработках кристаллов (>  $10^{16}$  ионов/см<sup>2</sup>); (г) формирование сплошного слоя новой фазы, появляющегося изначально на глубине среднего проективного пробега ионов ( $\gtrsim 10^{18}$  ионов/см<sup>2</sup>).

В контексте данной работы, наибольший интерес представляет пункт (в), выражающий главную черту т.н. достехиометрического ионно-лучевого синтеза КНИ структур. Соответственно цели, состоящей в формировании скрытого слоя диэлектрической фазы в Si, очевиден и выбор ионов – это ионы кислорода и азота. Также ясно, что в имплантационном КНИ процессе реализуются все только что упомянутые метаморфозы облученных слоев Si. Рассмотрим их более детально, подразделяя в соответствии с [224] весь процесс синтеза на два этапа – до и после отжига, а этап до отжига, условно разделяя на интервалы по дозе ионов : низкие дозы <  $10^{15}$ ионов/см<sup>2</sup>, достехиометрические дозы  $10^{15} \div 5 \times 10^{17}$  ионов/см<sup>2</sup> и высокие дозы >  $5 \times 10^{17}$  ионов/см<sup>2</sup> (случай формирования сплошного слоя новой фазы на стадии ионной имплантации мы рассматривать не будем).

Низкие дозы (<  $10^{15}$  ионов/см<sup>2</sup>) Существенным фактором является сильная асимметрия распределения пробегов легких ионов ( $N^+$ ,  $O^+$ ) в тяжелой матрице ( $M_{Si} > M_{N,O}$ ) при энергиях ионов порядка 100 кэВ (отрицательная асимметрия означает затянутый к поверхности "хвост" распределения и резкий спад профиля на больших глубинах). Внедренные в кристалл Si атомы кислорода занимают междоузельные положения, находясь с некоторым смещением от центра линии связи двух соседних узлов решетки и образуя с ними мостиковые пары [225]. Атомы азота занимают междоузельные позиции, смещенные от центра тетрагональных пустот кремния [98]. Часть атомов и азота, и кислорода в ионно-облученном Si находятся в т.н. смещенном замещающем положении, которое обозначают как  $O_i - V$  или  $N_i - V$ , где V – вакансия кремния, а индекс i – означает междоузельное положение [225]. Комплексы  $O_i - V$  иногда называют окисленной вакансией [131]. Отжиг при 300°С приводит или к доокислению вакансии  $O_{2i} - V$  (малоподвижный комплекс) [131], или к удалению окисленных вакансий и псевдо-замещающих атомов азота  $N_i - V$  [225] с образованием, при повышении температуры отжига до ~ 550 ÷ 750° C, быстродиффундирующих квази-молекул  $O_{2i}$  (см. недавнюю работу [226]),  $N_{2i}$  [168] или пар N - O [227], проявляющих свойства мелких доноров. Заметим, что в некоторых условиях атомы азота переходят в состояние истинного замещения, т.е. электрически активируются и проявляют свойства доноров. При этом, для атомов азота характерна наибольшая локальная релаксация решетки Si среди всех других атомов замещения из пятой группы химических элементов (P, As) [228].

Достехиометрические дозы ( $10^{15} \div 5 \times 10^{17}$  ионов/см<sup>2</sup>) При температуре  $T_{imul} < 5 \times 10^{17}$ 100° С дозы 10<sup>15</sup> ионов/см<sup>2</sup> (азота или кислорода) достаточно для создания тонкого аморфного слоя кремния под максимумом распределения пробегов ионов [224, 229]. Что существенно для КНИ технологии, так это сохранение монокристалличности верхнего слоя Si . При дальнейшем увеличении дозы, монокристалличность Si нарушается, если температура кристалла под облучением не изменяется. Повышение температуры  $T_{impl} > 100^{\circ}$ С исключает образование сплошного аморфного слоя вплоть до доз 5  $\times$  10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>. Однако, в локальных областях облученных ионами слоев Siпроисходят существенные изменения. Эксперименты Крузе и др.[91], Koyama et al [230] и Tsujide et al [100] показали, что уже при дозах ионов азота и кислорода  $\Phi > 10^{16}~{\rm cm^{-2}}$ и энергии ускорения и<br/>онов $\sim 100~{\rm кэB}$ вSiформируются преципитаты фаз  $Si_3N_4$  и  $SiO_2$ , соответственно. Причем, максимальный размер имеют преципитаты, находящиеся на глубине максимальной концентрации имплантированных атомов. Немонотонное распределение преципитатов по размерам позволяло надеяться, что включения фазы малых размеров, находящиеся на периферии профиля пробегов ионов, при отжиге растворятся или будут удалены в результате процесса коалесценции – бесконтактного взаимодействия частиц фазы [202]. Оставшиеся в тонком заглубленном слое Si преципитаты новой фазы разрастаются за счет поглощения примесных атомов (реагента) из окружающей их матрицы, вплоть до слияния отдельных частиц в сплошной скрытый от поверхности структуры слой фазы. Описанные соображения составили основу достехиометрического ионно-лучевого синтеза КНИ структур. Как видно, в случае, когда концентрация внедренных примесных атомов меньше концентрации стехиометрии состава синтезируемой фазы, на первый план выходит химическая стадия процесса ионной имплантации

При развитии достехиометрического КНИ процесса, основная задача состояла в поиске оптимальных условий (тип иона, очередность внедрения ионов кислорода и

азота при синтезе оксинитрида кремния, энергия ускорения ионов, доза, плотность ионного тока, температура мишени) создания преципитатов диэлектрической фазы, устойчивых, т.е. надкритического размера, в условиях последующего отжига, необходимого для их разращивания и образования сплошного слоя диэлектрической фазы, т.е. изолятора. Указанная задача решалась, начиная с работ середины 70-х годов по исследованию выпадения частиц другой фазы в ионно-облученных материалах [91, 231, 100, 84, 97], и, завершая работами последнего времени по изучению процесса роста ансамбля частиц фазы [134, 105, 232, 233, 204].

Примесные атомы, необходимые для разращивания включений фазы, созданных на первом шаге достехиометрического процесса, могут быть доставлены в матрицу Siлибо тем же методом ионной имплантации, либо диффузией с поверхности кристалла. Реализуя первый способ, Hill et al [234] развил метод циклической имплантации, оказавшийся удачным при внедрении кислорода (3 шага по  $3 \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ ,  $T_{an} =$ 1300°С. плотность дислокаций снижена до 10<sup>5</sup> см<sup>-2</sup>), но не при внедрении ионов азота [235, 236]. Осуществляя диффузию кислорода с поверхности Si, облученного ионами кислорода с дозой  $4 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup> при энергии 180 кэВ. Nakashima [237] предложил т.н. ITOX (Internal Thermal Oxidation) процесс, получивший дальнейшее развитие в недавней работе Ogura [238], посвященной расширению т.н. дозового окна в SIMOX процессе, т.е. достаточно узкого диапазона доз имплантируемых в кремний ионов кислорода, приводящих к формированию КНИ структур удовлетворительного совершенста. Вполне резонен вопрос – почему появилось понятие дозового окна, коль скоро меньшая доза ионов, приводящая к формированию ансамбля преципитатов  $SiO_2$  в Si, обуславливает и меньшую концентрацию дефектов в рабочем слое Siформируемой в результате отжига КНИ структуры? Оказалось, что это не так. В частности, в диапазоне доз  $(4 \pm 0.5) \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{см}^2$  (Е ~ 180 кэВ), который и называется дозовым окном, концентрация т.н. threading defects (TD), представляющих собой узкие (5 нм) дефекты упаковки, связанные частичными дислокациями, минимальна после отжига. Вне этого диапазона – концентрация дефектов после отжига оказывается больше (см. рис. 1.14. на стр. 88, приведенный в обзоре [129]). Причина состоит в следующем. Во время облучения в Si происходит накопление комплексов междоузельных атомов кремния и вакансий в виде более сложных комплексов. Междоузельные атомы, частично растворяясь в матрице, образуют дислокационные петли или дефекты упаковки. Вакансии накапливаются в основном вблизи поверхности кристалла в виде А-центров (комплекс вакансия-кислород) [130]. Накопление



Рис. 1.14.: Зависимость от дозы имплантации ионов кислорода объемной плотности полупетель частичных дислокаций вакансионного типа (открытые кружки) в неотожженном Si и плотности TD дефектов в Si после отжига [129]. TD или полностью threading defects пронизывают весь приповерхностный слой кремния КНИ структуры, откуда и берут свое название, и представляют собой наноразмерные дефекты упаковки, соединенные частичными дислокациями междоузельного типа.



Рис. 1.15.: Схематическое изображение вторичных радиационных дефектов, обнаруженных с помощью ПЭМ в Si с уровнем легирования  $10^{15} B^+/cm^3$ , облученном ионами фосфора с дозой  $5 \times 10^{14} P^+/cm^2$  и энергией 100 кэВ при различных температурных режимах (длительность отжига составляла 1 час в атмосфере азота).

А-центров обуславливает появление растягивающих напряжений, релаксация которых, по достижению некоторой критической величины, осуществляется посредством трансформации ансамбля А-центров в полупетли частичных дислокаций вакансионного типа [130, 129] (см. также монографию [132] о скоплениях междоузельных атомов в Si ). Количество протяженных дефектов междоузельного и вакансионного типов в облученном, но не отожженном Si , определяется дозой имплантации при прочих равных условиях. На стадии отжига появляется дополнительный источник междоузельных атомов кремния – рост преципитатов SiO<sub>2</sub> и окисление поверхности структуры (если в атмосфере отжига содержится кислород), т.е. внешнее и внутреннее окисление Si . Итоговый баланс между точечными и протяженными дефектами вакансионного и междоузельного типов определяет концентрацию и тип дефектов после отжига. Рис. 1.14. показывает, что минимум концентрации дефектов после отжига наблюдается в достаточно узком диапазоне доз ионов кислорода.

Таким образом, диапазон доз  $(4 \pm 0.5) \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{см}^2$  при обычной для SIMOX процесса энергии ускорения ионов кислорода Е ~ 180 кэВ обеспечивает оптимальное, в смысле минимизации содержания дефектов после отжига, соотношение вакансий и междоузельных атомов в облученном Si с учетом инжекции междоузельных атомов при последующем отжиге структуры. Заметим, что имеется в виду, как обычно, изотермический отжиг при фиксированных режимах нагрева и охлаждения образцов. Отказавшись от традиционного режима отжига, Ogura в уже упомянутой работе [ 238] расширил дозовое окно до диапазона  $(2 \div 6) \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{см}^2$  при сохранении энергии имплантации (180 кэВ) и температуры отжига (1300°С, 5 часов, Ar + 0.5%  $O_2$ ), только за счет выбора скорости нагрева образцов Si. На этом мы и переходим к следующему фактору контролируемых радиационно–термических воздействий – температуре кристалла–мишени.

## 1.3.4 Температура кристалла

Влияние температуры облучаемого ионами кристалла на кинетику первичных точечных радиационных дефектов (пар Френкеля) остается, пожалуй, самым сложным вопросом радиационной физики полупроводников, несмотря на его почти сорокалетнюю разработку. Что надежно установлено, так это большое разнообразие эффектов, которые, с нашей точки зрения, легче всего упорядочить, двигаясь по дозе имплантируемых ионов. По этому критерию мы и построим дальнейшее повествование, предпослав небольшое историческое эссе.

В обзоре Bertolotti [239], датированном 1968 годом, сообщается, что уже в первом эксперименте по облучению Si быстрыми нейтронами Truell (Phys. Rev. V.116, 890, 1959) обнаружил уменьшение среднего размера разупорядоченных областей (ОР) от 270 до 10 нм при нагреве кристаллов, а Parson (Phil. Mag., v.12, 1159, 1965) показал, что ионы кислорода (10<sup>12</sup> O<sup>+</sup>/см<sup>2</sup>, 100 кэВ) создают в кристаллах германия OP размером 68 Åпри комнатной температуре и 89 Åпри 30 К. Области разупорядочения исчезают после отжига при 320°C, а подогрев германия до этой температуры во время облучения – исключает и вовсе их появление. Позже накопление вторичных радиационных дефектов было исследовано в разных условиях облучения Si. В частности. было показано, что ионы кислорода, имплантированные с дозой  $\Phi\,<\,10^{14}~{\rm O^+/cm^2}$ при энергии ускорения 100 кэВ, создают в Si комнатной температуры отдельные OP размером  $\sim 4$  нм [240]. При увеличении дозы свыше  $10^{14} \text{ O}^+/\text{см}^2$ , отдельные OP перекрываются, сливаясь в сплошной поврежденный слой кристалла. При некоторой дозе ионов, поврежденный кристаллический слой трасформировался в аморфное состояние. Количественной характеристикой аморфизации приповерхностного слоя Si , следуя работе Герасименко и др. [187], принято считать накопление в слое критической концентрации дивакансионных  $(n_{cr}^d \sim 7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3})$  или тетравакансионных  $(n_{cr}^{t} \sim 4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3})$  комплексов. Заметим, что для тяжелых ионов критическая концентрация вакансионных комплексов может быть достигнута в отдельной ОР и, напротив, в случае облучения протонами – может быть недосягаема вовсе.

Отдельные OP в кристалле Si отжигаются, т.е. восстанавливается кристалличность полупроводника, при температуре порядка 400 °C. Однако, если доза имплантации была такова, что отдельные OP слились в насыщенный аморфный слой, то восстановление кристалла, т.е. отжиг аморфного слоя, происходит при более высокой температуре  $T_{an} > 600$  °C [240]. Факт отжига отдельных OP при 400 °C привел, в свое время, к соображениям о необходимости подогрева кристалла, например, до 450 °C, при ионном облучении, для уменьшения концентрации вторичных радиационных дефектов в Si и смягчения условий последующего отжига кристаллов (впоследствии, этот способ стал именоваться "горячей" имплантацией). Но, вскоре выяснилось, что с ростом температуры пластин Si при облучении, повышается эффективность формирования более стабильных комплексов дефектов, т.е. комплексов с бо́льшей энергией связи (для справки приведем теоретические значения энергий связи вакансионных кластеров : 2 вакансии (0.62 эВ), 3(0.78), 4(1.2), 5(1.82) [241]), а с увеличением плотности ионного тока возрастает и концентрация вторичных электрически активных дефектов, типа комплексов вакансия–атом примеси (численная оценка такова : увеличение плотности тока ионов от 0.01 до 1 мкA/см<sup>2</sup> привело к соответствующему увеличению концентрации электрически активных дефектов от 5  $\times 10^{11}$  до 5  $\times 10^{13}$  см<sup>-3</sup> [242]). Заметим, что приведенная зависимость не является универсальной. И дело здесь в многообразии ростовых несовершенств кристаллов и условий облучения.

Вообще говоря, необходимо выделить несколько аспектов термического фактора ионно-стимулированных процессов. А именно, температуру облучаемого тела T<sub>impl</sub>, температуру отжига после облучения  $T_{an}$ , скорость нагрева при достижении температуры отжига и скорость охлаждения после отжига. Кроме того, рассматривая роль температуры  $T_{impl}$  в дефектообразовании, необходимо различать две ее составляющие : термическую (например, нагрев пластины за счет ее непосредственного контакта с раскаленным держателем) и радиационную, обусловленную потерями энергии ускоренных ионов в мишени и плотностью ионного тока; обе составляющие формируют тепловой режим, а радиационная – еще и уровень ионизации облученной области полупроводникового кристалла, чем и определяют кинетику отжига первичных точечных радиационных дефектов. Влияние уровня ионизации полупроводника, т.е. концентрации неравновесных носителей заряда, на образование комплексов дефектов обусловлено изменением зарядового состояния простейших дефектов и, соответственно, изменением условий их взаимодействия, например, через изменение с зарядом диффузионной подвижности точечных дефектов и сечений их реакций (см. [26, 243, 244], а также обзор Вавилова [245]).

Вернемся к двум составляющим температуры кристалла под облучением – термической и радиационной. Рассмотрим более детально вторую из них – радиационную составляющую, в которой, опять же, обычно выделяют два фактора – термический и динамический отжиг (см., например, книгу Винецкого [24], обзор Gyulai [246] или статью Svensson [247]). Термический отжиг, как фактор радиационного воздействия на мишень, обусловлен нагревом кристалла при увеличении плотности ионного тока и, в этом смысле, эквивалентен нерадиационному нагреву кристалла-мишени, например, металлической спиралью. Обычно считается, что радиационный нагрев Si начинает сказываться на выходе реакции дефектообразования при плотности тока  $j > 10^{14}$  ионов/(см<sup>2</sup> сек) [26]. Динамический же отжиг происходит и при меньших токах ионов, т.к. он является результатом взаимодействия точечных радиационных каскадах

столкновений налетающего иона с атомами мишени, т.е. является следствием конкуренции внутрикаскадных процессов и процессов перекрытия каскадов облаками дефектов. Представляется целесообразным, учитывая содержание третьей главы настоящей диссертации, уделить достаточно внимания явлению динамического отжига и именно в данном разделе работы, ибо явление это заключает в себе весьма тонкий механизм самой ранней стадии дефектообразования в ионно-имплантированном кремнии, распознанный буквально в последние годы.

В основе представлений о динамическом отжиге дефектов лежит понятие о застывающем или разбегающимся кластере первичных радиационных дефектов, теоретически разработанное Винецким [24] (см. также оригинальную статью [248]). Согласно [24, 248], тип кластера определяется поведением медленной компоненты пар Френкеля – вакансиями. Быстрая компонента – междоузельные атомы, мгновенно, на фоне движения вакансий, уходят на различного рода стоки. Кластер считается застывающим, если дивакансии и комплексы вакансия–атом примеси образуются преимущественно в пределах объема каскада смещений атомов. Если же вакансионные комплексы образуются вне этого объема, то кластер называется разбегающимся.

Количественное описание эволюции первичных кластеров и накопления вторичных ралиационных лефектов проволят на основе кинетической теории [26, 24], а особенно часто в ее квазихимическом приближении. Понятие "квазихимии" появляется в физике радиационных дефектов твердого тела по двум и весьма разным причинам. Первая причина имеет весьма общий характер и состоит в том, что квазихимический полхол – это олин из вариантов феноменологической термолинамической теории фазового равновесия, нарушаемого при ионном облучении в локальных областях тела, основанной на уподоблении рассматриваемого равновесия химическому (см., например, [249]). Такая замена допустима, поскольку термодинамика не зависит от механизма процессов, приводящих к равновесию, или, другими словами, природа сил межмолекулярного взаимодействия не оказывает влияния на вид термодинамических соотношений, а интенсивность этих взаимодействий проявляется в величинах констант равновесия. Вторая причина носит частный характер – химические реакции с участием квазичастиц, таких как моновакансии, дивакансии и другие вакансионного типа комплексы, рассматриваются как реакции между реальными частицами. Кроме того, реакции типа перехода атома из узла в междоузлие, которые не связаны с изменением химического состава дефекта в обычном понимании, весьма актуальны в радиационной физике полупроводников.

Квазихимическое приближение основано на системе квазилинейных уравнений типа уравнений "реакция-диффузия"

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \operatorname{div}\left[\sum_{j=1}^n D_{ij}\left(\operatorname{grad} C_j - \frac{C_j}{kT}\operatorname{grad} U\right)\right] + k_i C_1^{\alpha_{i1}} C_2^{\alpha_{i2}} \dots C_n^{\alpha_{in}} + G_i \qquad (1.47)$$

где  $C_i$  – концентрация  $i-\check{u}$  компоненты твердого раствора дефектов (в том числе и примесей) в матрице,  $D_{ij}$  – коэффициенты собственной (i = j) и взаимной ( $i \neq j$ ) диффузии, U – потенциал силового поля решетки матрицы,  $k_i$  – константа скорости реакции,  $\alpha_{in}$  – стехиометрический коэффициент, kT – температура в энергетических единицах,  $G_i$  – скорость генерации дефектов i-го типа, t – время. Анализируя систему уравнений типа (1.47), примененную для моделирования образования неподвижных дивакансий и комплексов вакансия–примесь из подвижных вакансий, авторы [ 248] определили критерий разграничения первичных кластеров дефектов, возникающих при торможении ускоренных ионов в Si, на застывающие и разбегающиеся кластеры. Таким критерием явилась величина  $\varepsilon$  отношения характерных времен : времени рекомбинации вакансий  $\tau_{rec}$  и времени диффузии вакансий  $\tau_{dif}$  на длину, равную среднему размеру каскада смещений (кластера)  $L_{\circ}$ 

$$\tau_{rec} = \frac{1}{\alpha_W \langle N_o \rangle}, \qquad \tau_{dif} = \frac{L_o^2}{D}, \qquad \varepsilon = \frac{\tau_{rec}}{\tau_{dif}} = \frac{D}{\alpha_W \langle N_o \rangle L_o^2}.$$
 (1.48)

Здесь  $\alpha_W$  – константа скорости реакции образования дивакансии из двух моновакансий, начальная концентрация которых в кластере характеризуется средним значением  $\langle N_o \rangle$ . Если  $\varepsilon \ll 1$ , то кластер застывающий. В обратном случае,  $\varepsilon^{-1} \ll 1$ , кластер оказывается разбегающимся.

В Si реализуются оба типа каскадов. Застывающие кластеры характерны для тяжелых ионов ( $M_{ion} > M_{Si}$ ), когда образуются достаточно плотные,  $\langle N_o \rangle \sim 10^{20}$ см<sup>-3</sup>, и относительно большие,  $L_o \sim 10^{-6}$  см, пики смещений. Легко проверить, что при этих значениях средней концентрации моновакансий и размера каскада, учитывая также численное значение коэффициента диффузии вакансий, например, в p-Si при комнатной температуре  $D_V \sim 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек и величину константы скорости реакции образования дивакансий  $\alpha_W = 4\pi D_V r_o$  [24], где радиус захвата вакансии  $r_o = 7.67 \times 10^{-8}$  см [250], величина  $\varepsilon$  много меньше единицы,  $\varepsilon \sim 10^{-2}$ . Напротив, относительно малые кластеры,  $L_o^2 \sim 10^{-13}$  см<sup>2</sup>, с низкой начальной концентрацией вакансий,  $\langle N_o \rangle \sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, оказываются разбегающимися  $\varepsilon \gg 1$  [248].

Характер кластера первичных смещений может быть изменен за счет перекрытия треков торможения отдельных ионов облаками быстро диффундирующих в Si

собственных междоузельных атомов (термализованных атомов отдачи). В случае перекрытия, концентрация вакансий, а, следовательно, и дивакансий, окажется пониженной. Это и есть эффект динамического отжига, изученный в [247]. В этой работе кристаллы  $n-Si~(\sim 10^{16}~{
m P^+/cm^3})$  облучали совершенно малыми дозами  $10^7\div 10^9~{
m cm^{-2}}$ ионов  $Ge^+$  и  $Sn^+$  (а обсуждали результаты по внедрению еще и протонов), исключающими формирование мощных стоков (аморфные области, протяженные дефекты) для междоузельных атомов кремния. МэВ-ные энергии ускорения ионов позволили существенно ослабить воздействие поверхности кристалла как стока для дефектов. В результате исследования образцов методом DLTS обнаружено приблизительно двукратное увеличение концентрации дивакансий при увеличении температуры Si от 100 до 300 К (при фиксированной плотности тока ионов) и при уменьшении плотности ионного тока от 10<sup>10</sup> до 10<sup>7</sup> см<sup>-2</sup>сек<sup>-1</sup>. Заметим для справки, что пучок ионов с плотностью тока  $i < 10^{14}$  см<sup>-2</sup>сек<sup>-1</sup> практически не греет Si мишень [26]. Авторы [247] привели следующее объяснение. Увеличение концентрации дивакансий (ослабление динамического отжига дефектов) обусловлено диффузией междоузельных атомов Si и их аннигиляцией с вакансиями из других каскадов столкновений. Этот вывод был заключен из оценок среднего расстояния между треками ионов, лежащего в интервале от 3 до 0.3 мкм, при токах  $10^7 \div 10^9$  см<sup>-2</sup>сек<sup>-1</sup>. Среднее расстояние между треками исключало возможность попадания вакансий из одного трека в другой, но не исключало такой возможности для междоузельных атомов кремния. В итоге, при низкой плотности тока ионов,  $j \to 10^7$  см<sup>-2</sup>сек<sup>-1</sup>, и относительно высокой температуре Si во время облучения,  $T_{impl} \rightarrow 300$  K, вакансии успевают образовать дивакансии в каждом каскаде до прибытия междоузельных атомов из последующих каскадов столкновений. Для облегчения восприятия при проведении последующих сравнений, представим результат понижения эффективности (A<sub>d</sub>) динамического отжига дефектов в следующем схематическом виде :  $A_d \downarrow$  при  $j \downarrow$  и  $T_{impl} \uparrow$ .

Прямо противоположная зависимость эффективности динамического отжига дефектов от плотности тока ионов и температуры пластины Si во время облучения,  $A_d \downarrow$  при  $j \uparrow$  и  $T_{impl} \downarrow$ , известна из экспериментов с бо́льшей величиной ионного тока  $j \sim 10^{11} \div 10^{15}$  см<sup>-2</sup>сек<sup>-1</sup> [251] (соответственно току увеличивалась и доза облучения  $\Phi > 10^{12}$  см<sup>-2</sup>, но при дополнительных мерах по отводу тепла от облучаемого кристалла).

Противоположные зависимости эффективности динамического отжига дефектов от плотности тока ионов и температуры мишени обусловлены эффективностью пере-

крытия отдельных каскадов смещений при малых (отсутствие перекрытий) и бо́льших плотностях ионного тока. В последнем случае каскады смещений перекрываются до завершения аннигиляции пар Френкеля  $I + V \rightarrow \emptyset$  в каждом из них. Перекрытие приводит к эффективному образованию мелких дислокационных петель и диполей внедренного типа, если только температура Si не превышает некоторое критическое и достаточно высокое значение. К примеру, при умеренных дозах имплантации, до аморфизации Si, эта критическая температура составляет 700°C для ионов  $He^+$ , от 900 до 1000°C для ионов  $B^+$  и  $N^+$ , и около 1100°C для тяжелых ионов  $Ar^+$ ,  $Ga^+$ ,  $Xe^+$ ,  $Bi^+$  [252, 253, 132]. Уменьшение температуры Si, подверженного облучению с бо́льшей плотностью ионного тока,  $j \sim 10^{11} \div 10^{15}$  см<sup>-2</sup>сек<sup>-1</sup>, понижает диффузионную подвижность точечных дефектов, ослабляя их перемешивание и отжиг, чем способствует доращиванию уже появившихся комплексов за счет поглощения вновь прибывших в их малую окрестность дефектов того же типа [251].

C увеличением дозы ионов свыше  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>, роль линамического отжига радиационных дефектов в формировании дефектно-примесного состава Si сводится практически на нет. На первый план выходят процессы конденсации точечных дефектов на несовершенствах решетки и формирование различного рода протяженных вторичных лефектов. Интересующее нас влияние температуры кристалла на накопление радиационных дефектов прекрасно показано в давней работе Tamura [254] на примере зависимости типов вторичных протяженных дефектов в *Si* от температуры кристалла при облучении и отжиге. На рис. 1.15. (стр. 88) повторена схема из работы [254], обобщающая микроскопические исследования образцов Si, легированных до  $2 \times 10^{15} \ B/{
m cm}^3$ , облученных ионами фосфора с дозой  $5 \times 10^{14} \ {
m P}^+/{
m cm}^2$  и энергией 100 кэВ при разных температурах пластин во время облучения и последующего отжига. Из таблицы рис. 1.15. видна существенная зависимость типа и размеров комплексов радиационных дефектов от температуры  $T_{impl}$  кремния во время облучения ионами. В частности, если имплантация проведена при комнатной температуре, то только после отжига при 600°С в Si образуются дефекты типа наноразмерных комплексов (black dotted defects). При меньших температурах отжига, дефектов, видимых ПЭМ, нет. Наноразмерные комплексы превращаются в призматические дислокационные петли междоузельной природы после отжига 700  $\leqslant T_{an} \leqslant 1000^{\circ} \text{C}$ . Причем, с ростом T<sub>impl</sub> средний размер петель при фиксированных условиях отжига увеличивается от 20 нм при  $T_{an} = 600^{\circ}$ С до 100 нм при 1000°С, наряду с уменьшением объемной плотности петель от 5  $\times$   $10^{10}$  при 800°C до 5  $\times$   $10^{9}$  при 1000°C , пока

петли не исчезают вовсе при  $T_{impl} \geqslant 1100\,^{\circ}{
m C}$  . В диапазоне  $200 \leqslant T_{impl} \leqslant 400\,^{\circ}{
m C}$  и температур отжига  $T_{an} \ge 700^{\circ} \text{C}$ , в дополнение к призматическим петлям появляются т.н. faulted loops (см., например, [194]) с вектором Бюргерса  $\overline{a}/3 < 111 > (\overline{a}$ вектор решетки), т.е. вакансионные петли вокруг скоплений междоузельных атомов кремния (всестороннее описание свойств и эволюции петель вокруг дефектов упаковки внедрения и вычитания дано в книгах Павлова и Хохлова [255], Новикова и Розина [133], монографии [132], обзорной статье [194]), а также стержнеобразные дефекты с осью вдоль направления < 110 > (после отжига  $600 \leqslant T_{impl} \leqslant 800^{\circ}$ С). "Горячая" имплантация,  $T_{impl} \geqslant 500^{\circ}\mathrm{C}$ , приводит к бо́льшему разнообразию типов и к бо́льшим размерам протяженных дефектов. В частности, при  $T_{impl}=500^{\circ}{\rm C}$  и  $T_{an}$ = 1100°С вокруг скоплений точечных дефектов формируются вакансионные петли микронных размеров. Вакансионные петли оказываются более устойчивыми, чем междоузельные. Кроме того, Tamura [254] отмечал еще в 1973 году интенсивное взаимодействие вакансионных и междоузельных петель посредством поглощения и испускания точечных дефектов – вакансий и междоузельных атомов кремния. Более чем через четверть века эти процессы практически определили дозовое окно в SIMOX технологии изготовления КНИ структур (см. рис. 1.14. на стр. 88).

При дальнейшем увеличении дозы имплантации, в приповерхностном слое кристалла Si появляются аморфные области, которые, сливаясь, могут образовать сплошной аморфный слой. Так, известна доза аморфизации Si легкими ионами при не очень высоких температурах (ниже 600 K) и малых плотностях ионного тока (~ 1 мкA/см<sup>2</sup>), которая может быть вычислена по эмпирической формуле [98]

$$\Phi_{cr} = 6.2 \times 10^{14} + 2.9 \times 10^{20} \exp(-0.33/kT)$$
(1.49)

Заметим, что в показателе экспоненты стоит энергия, 0.33 эВ, равная энергии активации отжига нейтральной вакансии. Как видно из приведенной формулы, доза аморфизации существенно зависит от температуры кристалла. Эта температурная зависимость особенно наглядно показана в экспериментах Hecking et al [256], в которых радиационные нарушения, внесенные в приповерхностную область кристаллов Si ускоренными до 2 МэВ ионами  $Si^+$ , изучались по изменению оптических свойств поверхности полупроводника. К сожалению, конечно с точки зрения круга вопросов настоящей диссертации, авторы работы [256] не изучали топологию поверхности пластин и, в частности, вопрос об образовании волнообразного рельефа их поверхности Si (см. стр. 80). Авторы [256] просто измеряли коэффициент отражения Rоптического излучения с длиной волны  $\lambda = 650$  нм от поверхности пластин. Затем вычисляли отношение  $S = (R - R_c)/(R_{am} - R_c) \equiv \Delta R/\Delta R_{max}$ , где  $R_c$  и  $R_{am}$  – коэффициенты отражения от кристалла Si и аморфного Si, соответственно. Для уверенности было показано, что значение величины S не зависит от  $\lambda$  в диапазоне длин волн от 550 до 1000 нм. Значение S = 1 соответствует полной аморфизации поверхности. Зависимость степени радиационного повреждения кремния S от дозы ионов  $Si^+$  при различных температурах  $T_{impl}$  показана на рис. 1.16. (стр. 98). Зависимость  $S = S(T_{impl})$  для некоторых доз ионов вынесена на отдельный рис. 1.17.

Сплошные кривые на рис. 1.16. иллюстрируют результаты расчетов по уравнениям модели радиационно-стимулированной аморфизации Si, предложенной в [256]. Эти кривые хорошо описывают экспериментальные результаты тех же авторов (на рисунке экспериментальные результаты не приведены; ознакомиться с ними можно в оригинальной работе [256]). Как видно из рис. 1.16., в диапазоне малых доз,  $\Phi < 2 \times 10^{13}$  см<sup>-2</sup> и, как следствие, малых радиационных нарушений, S < 5%, увеличение радиационного повреждения кристалла пропорционально дозе ионов, что находится в согласии с результатами простейших представлений о накоплении радиационных дефектов в кремнии (см., например, книгу [257]). Причем, плотность нарушений слабо зависит от  $T_{impl}$  (см. нижнюю кривую на рис. 1.17.). В интервале доз, больших 10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>, накопление радиационных нарушений существенным образом определяется температурой кристалла  $T_{impl}$  (см. остальные кривые на рис. 1.17.). При низких температурах, T<sub>impl</sub> <300 К, происходит накопление малых кристаллических сильно дефектных зон (т.н. КДО – кристаллические дефектные области [27]) и малых аморфных включений, а затем наблюдается достаточно плавный переход Si в аморфное состояние (см. рис. 1.16.). При большей температуре,  $T_{impl} > 300$  K, возрастает диффузионная подвижность первичных точечных дефектов, усиливается межкаскадная рекомбинация вакансий и междоузельных атомов, а в результате - наблюдается стабилизация величины радиационного повреждения Si в некотором диапазоне доз ионов с последующим резким переходом облучаемой области кристалла в аморфное состояние. Переход кристалла а аморфное состояние происходит при некоторой критической дозе облучения, величина которой растет вместе с температурой мишени T<sub>impl</sub> (см. вставку к рис. 1.17.). Заметим, что, согласно данным ПЭМ, стабилизация величины радиационных нарушений Si при  $T_{impl} > 425$  K (плато на кривых рис. 1.16.) обусловлена ионно-стимулированной релаксацией кластеров дефектов, приводящей к образованию дефектов упаковки и дислокаций в кристалле [



Рис. 1.16.: Зависимость радиационного нарушения (S) кристаллического Si от дозы облучения ионами  $Si^+$ , ускоренными до энергии 2 МэВ, и температуры кристалла во время облучения. Степень повреждения кристалла (S) определялась из экспериментов по отражению оптического излучения (см. текст). Сплошные линии – результат расчетов уравнений модели аморфизации Si [256]. Экспериментальные результаты, хорошо описываемые приведенными на графике теоретическими кривыми, на графике не показаны (см. их в оригинальной работе).



Рис. 1.17.: Зависимость радиационного нарушения (S) кристаллов Si от температуры кристалла при некоторых дозах имплантации 2 МэВ-ных ионов  $Si^+$ . На вставке приведена зависимость критической дозы аморфизации от температуры мишени во время имплантации ионов. Данные взяты из графика 1.16..

256, 258].

Уровень S=1 на рис. 1.16. и 1.17. отвечает полной аморфизации облученного слоя Si. В зависимости от условий облучения, аморфный слой может начинаться сразу от поверхности структуры, а может и не доходить до поверхности, а оставаться скрытым – наподобие скрытого диэлектрика КНИ структуры. Однако, в отличие от фаз оксида и нитрида кремния, растворить которые, коль скоро они появились, практически невозможно, аморфный слой в объеме кристалла Si весьма чувствителен к условиям облучения и отжига. Причем, особый интерес вызвал эффект ионно-стимулированной рекристаллизации аморфного слоя (IBIEC – Ion Beam Induced Epitaxial Crystallization), наблюдаемый под ионным пучком при значительно более низких температурах, чем в процессе термического твердофазного эпитаксиального роста Si (SPEG – thermal Solid Phase Epitaxial Growth) (см., например, работы [259, 260, 261], а также недавний обзор [262]). Предметом исследований в этом направлении является зависимость скорости кристаллизации аморфного слоя Si от энергии ионов, плотности ионного тока, температуры кристалла, а также кристаллографической ориентации поверхности и уровня легирования полупроводника. В рамках данного раздела, представляют интерес первые три фактора, которые мы и рассмотрим.

Начнем с низких температур, где ситуация только вот-вот прояснилась [262] на основе следующих модельных представлений. Полагают, что скорость движения границы аморфный слой – кристалл, которую обычно обозначают как а/с граница, пропорциональна потоку дефектов к ней. Поток дефектов задается соотношением темпа их генерации (атермический процесс), аннигиляцией дефектов (температурно зависящий процесс) и их пространственным перераспределением, которое имеет две составляющие : баллистический пролет дефектов к границе а/с (напомним, рассматривается движение границы раздела, стимулированное ионном облучением) и обычное диффузионное "расплывание" профиля дефектов. Баллистическое перемещение дефектов обусловлено атомами отдачи малой кинетической энергии и атермично по природе. Тем не менее, баллистическое перемещение дефектов описывается классическим уравнением диффузии (обоснование см. в обзоре [262], где даны ссылки на оригинальные работы). Так вот, при низких температурах Si во время облучения,  $T_{impl} < 120 \div 160$  К, генерация точечных дефектов превалирует над их аннигиляцией. Скорость кристаллизации аморфного слоя Si определяется только баллистическим транспортом дефектов, что приводит к ее линейной (но слабой) зависимости от един-

ственного параметра – плотности линейных потерь энергии тормозящихся ионов S<sub>n</sub> на границе a/c. В этом диапазоне температур, скорость движения границы a/c не зависит от температуры кристалла-мишени  $T_{impl}$  и плотности негреющего мишень тока ионов. При повышении температуры Si до комнатной,  $160 < T_{impl} < T_{room}$ , темп аннигиляции дефектов сравнивается с темпом их генерации ионным пучком, что обуславливает линейную зависимость скорости рекристаллизации Si от упругих потерь энергии ионов S<sub>n</sub>, появление слабой зависимости от температуры T<sub>impl</sub>, но, по прежнему, отсутствие зависимости от плотности тока ионов *j*. Нагрев пластин Si выше комнатной температуры,  $T_{impl} > T_{room}$ , приводит к существенной зависимости скорости рекристаллизации от плотности тока ионов *j* и упругих потерь S<sub>n</sub> (на границе a/c). От самой же температуры скорость кристаллизации v зависит как  $v \sim \exp(-1.2 \ (B)/k_BT)$ . Напомним, что энергия активации термического отжига аморфного Si существенно больше и равна 2.7 эВ. Экспоненциальная зависимость  $v \sim \exp(-1/T)$  долгое время не имела объяснения и впервые была получена в теории Jackson [263] как результат процедуры усреднения вероятности генерации и аннигиляции дефектов на границе а/с, усреднения по временному интервалу между пролетом двух последовательных ионов через единичную площадку границы. Согласно этой теории, дефекты, генерированные вблизи границы а/с, приводят к кристаллизации аморфного слоя (v >0), а баллистические эффекты – к дальнейшей аморфизации Si (v < 0). Укажем, что до работы Jackson [263] аморфизацию Si связывали с образованием и накоплением дивакансий, а кристаллизацию – с вакансиями (см. J.Linnros et al, J.Mater. Res., v.3, 1208, 1988).

Повторюсь, при температурах выше комнатной скорость рекристаллизации аморфного слоя Si существенно зависит от плотности ионного тока j и упругих потерь энергии ускоренных ионов  $S_n$  на границе a/c. Движение границы может происходить в обе стороны, приводя как к утолщению аморфного слоя, так и к рекристаллизации Si. Следовательно, существует сочетание трех параметров  $(T_{impl}, j, S_n)$  при котором граница a/c не движется (естественно, в процессе ионной имплантации), т.е. скорость ее смещения равна нулю v=0. Стационарное положение границы a/c принято характеризовать температурой Si, которую называют температурой возврата (кристаллизации)  $T_r$  (reversal temperature). При превышении температуры возврата,  $T_{impl} > T_r$ , происходит рекристаллизация аморфного слоя. В работах [261, 262] для температуры возврата приведено выражение

$$T_r = \frac{C_1}{C_2 - \ln(j S_n^2)} \tag{1.50}$$

где  $C_1 = 13400$  К,  $C_2 = 57.5$ , плотность тока ионов выражена в единицах (см<sup>-2</sup>сек<sup>-1</sup>), а плотность упругих потерь энергии ионов  $S_n$  на границе a/c – в единицах (эB/Å). Формула (1.50) записана в виде, удобном для вычислений. Однако, можно усомниться в ее корректности, т.к. под логарифмом стоит размерная величина. Забегая вперед скажем, что это лишь неудачная форма записи выражения. Убедиться в этом можно на основе работы [260], в которой развито теоретическое описание скорости радиационно-стимулированного движения границы a/c в Si . В этой теории для температуры возврата получено соотношение (точнее, соотношение можно вывести из, например, уравнения (6) работы [260], приравнивая скорость движения границы нулю)

$$T_r = -\frac{\mathcal{E}_v/k_B}{\ln\left[S_n^2 j \frac{g_v}{k_o N} \left(\frac{a}{2E_d}\right)^2 \frac{1}{f}\right]} = \frac{\mathcal{E}_v/k_B}{-\ln\left[\frac{g_v}{k_o N} \left(\frac{a}{2E_d}\right)^2 \frac{1}{f}\right] - \ln\left(S_n^2 j\right)}$$
(1.51)

где  $\mathcal{E}_v = 1.2$  эВ энергия активации рекристаллизации Si (см. выше),  $g_v$  – число дефектов, генерируемых в акте упругого рассеяния иона ( $g_v = 1$  в расчетах),  $k_o = 6.8 \times$ 10<sup>13</sup> сек<sup>-1</sup> – предэкспоненциальный фактор температурной зависимости константы скорости бимолекулярной реакции образования дивакансии  $k = k_{\circ} \exp(-\mathcal{E}_v/2k_BT)$ , тормозящих кристаллизацию,  $N = (5 \times 10^{22})^{2/3}$  см<sup>-2</sup> – двумерная атомарная плотность Si,  $E_d = 13$  эВ – пороговая энергия смещения атома кремния из узла решетки Si,  $a \sim 5 \times 10^{-8}$  см – постоянная решетки Si,  $k_B$  – постоянная Больцмана, f =  $f_A/f_c + (f_A/f_c)^{-1} - 2, f_A$  – число аморфизованных атомных слоев Si, приходящихся на один ион,  $f_c = f_{co} + f_{c1}(T)$  – число атомных слоев Si, закристаллизовавшихся при прохождении через них одного иона,  $f_{co}$  – число слоев, закристаллизовавшихся вследствие баллистического эффекта,  $f_{c1}(T) = p \ln(1 + x_{\circ}/x)$  – число слоев, перешедших в кристаллическое состояние, вследствие наличия термодинамического стимула (уменьшение свободной энергии Si при кристаллизации его аморфной области), x = $j^{1/2} \exp(\mathcal{E}_v/k_B T), p = 1.3, x_{\circ} = 7.4 \times 10^{12} \text{ см}^{-1} \text{сек}^{-1/2}$ . Можно убедиться, подстановкой численных параметров, что правая часть второго равенства (1.51) совпадает с формулой (1.50), но, в то же время, под логарифмом в знаменателе первой дроби (1.51) стоит безразмерная величина.

Из формулы (1.50) или (1.51) следует логарифмически слабая зависимость температуры возврата кристаллизации Si от плотности тока j и потерь энергии  $S_n$  ионов.

Вместе с тем, необходимо учесть, что в реальных условиях ионной имплантации и плотность тока, и энергия (а значит и потери энергии) ионов могут различаться на порядки величин, что, в свою очередь, обусловит существенное изменение условий аморфизации – кристаллизации Si. Рис. 1.18. иллюстрирует эти слова. На нем приведены результаты расчетов по формуле (1.51), проведенные с использованием численных значений из работы [259]. Конкретно, рассмотрен случай имплантации ионов  $N^+$ ,  $Ne^+$ ,  $Si^+$ ,  $Ar^+$  и  $Kr^+$  с энергией 300 кэВ в Si, приповерхностная область которого (160 нм) предварительно аморфизована. При энергии ионов в 300 кэВ, их линейные упругие потери на границе a/c, т.е. на глубине 160 нм от поверхности структуры, составляли 1 эВ/Åдля ионов  $N^+$ , 6 ( $Ne^+$ ), 18 ( $Si^+$ ), 36 ( $Ar^+$ ) и 65 эВ/Åдля ( $Kr^+$ ). Плотности ионного тока приведены на рисунке. Для удобства укажем, что 1 мкА/см<sup>2</sup> =  $6.24 \times 10^{12}$  ион/(см<sup>2</sup>сек).

Как видно из рис. 1.18., с ростом упругих потерь ионов и плотности ионного тока необходим все больший и больший нагрев Si для осуществления ионно-лучевой рекристаллизации аморфизованного слоя кристалла. Напомним, что область температур, отвечающая рекристаллизации Si , лежит выше кривой, соответствующей некоторому набору параметров *j* и *S<sub>n</sub>*. Кроме того отметим, что диапазон изменения температуры кристаллизании аморфного слоя значительно уширяется по мере увеличения плотности ионного тока при фиксированном (см. ось абсцисс на рис. 1.18.) диапазоне изменения линейных упругих потерь энергии ионов (сравните диапазон изменения  $T_r$  от 100 до приблизительно 250°С при  $j = 10^{10}$  ионов/см<sup>2</sup>сек с диапазоном изменения температуры возврата от 300 до 650° С при  $i = 10^{15}$  ионов/см<sup>2</sup> сек). И, последнее, увеличение плотности ионного тока может и не обеспечить нужного для рекристаллизации увеличения температуры Si. К примеру, ток ионов кислорода  $j \sim$  $6 \text{ мкA/см}^2 \sim 4 \times 10^{13} \text{ O}^+/\text{см}^2$ сек приводит к разогреву пластины Si до  $T_{impl} \sim 200^{\circ}\text{C}$ [264]. Из рис. 1.18. можно оценить, что при указанной плотности ионного тока температура рекристаллизации аморфного слоя Si выше 200°C. Это означает, что при ионно-лучевом синтезе КНИ структуры по SIMOX технологии необходимо дополнительно нагревать Si, дабы предотвратить аморфизацию его приповерхностного области.

Рассматривая вопросы аморфизации – кристаллизации при имплантации в кристалл Si ускоренных ионов, мы вернулись к проблеме ионно–лучевого синтеза КНИ структур. Из рис. 1.18. можно оценить температуру  $T_{impl}$  пластин Si, при которой во время внедрения ионов  $O^+$  или  $N^+$  не будет происходить аморфизации приповерх-



Рис. 1.18.: Расчет по формуле (1.51) температуры Si пластины,  $T_r$ , при которой не происходит движения границы раздела аморфного слоя с кристаллической матрицей, в зависимости от плотности линейных упругих потерь энергии ускоренных ионов, выделенной ионами на глубине залегания границы раздела аморфного слоя Si с кристаллической матрицей. Кристаллизация аморфного слоя наступает при  $T_{impl} > T_r$  (выше каждой из кривых, при соответствующих каждой кривой упругих потерях,  $S_n$ , и плотности тока, j, ускоренных ионов. Детали см. в тексте.

ностных слоев кристалла, что булет способствовать улучшению структурного совершенства отсекаемого слоя Si и, в принципе, позволит снизить температуру последующего отжига структуры. Например, при низкой плотности тока ионов кислорода  $j \sim$  $1.5 \text{ мкA/см}^2$  и  $T_{impl} \sim 550^{\circ}\text{C}$  приповерхностный слой Si кристалла оказывается свободным от дислокаций и без дополнительного отжига [127]. Кроме того, радиационный нагрев Si пучком ионов кислорода до температур 200°С ( $j \sim 6 \text{ мкA/см}^2$ ), 350°С (22 мкА/см<sup>2</sup>), 480 и 650°С (22 мкА/см<sup>2</sup> при дополнительном резистивном нагреве) приводит к сужению области преципитации кислорода вблизи среднего проективного пробега ионов [264]. Локализация фазообразования в тонком слое Si позволяет. в принципе, существенно снизить дозу имплантируемых ионов и сформировать тонкий диэлектрический слой методом циклического синтеза, а, в случае необходимости, разрастить скрытый изолирующий слой методом, к примеру, внутреннего окисления ITOX [237]. Вместе с тем заметим, что при циклическом варианте синтеза, особенно при большом количестве циклов (имплантация полной дозы 5  $\times~10^{17}~{\rm N^+/cm^2}$  при энергии ускорения ионов в 150 кэВ и плотности ионного тока  $j \sim 20$  мкA/см<sup>2</sup> неоднократно прерывалась и возобновлялась вновь, приводя к периодическому, 7 или 21 цикл, радиационному разогреву Si до температуры  $T_{impl} \sim 400^{\circ}$ С на периферии пластин с последующим естественным охлаждением до комнатной температуры; в некоторых экспериментах облучение дополнительно краткосрочно останавливалось; все эксперименты завершались окончательным отжигом при 1200°С [108]) форма пространственного распределения атомов, в частности, азота оказалась существенно зависящей от временных параметров термоциклирования (длительности периодов имплантации и охлаждения). В частности, при затягивании временных интервалов от 3 до 9 минут между циклами имплантации ионов, профиль атомов азота смещается к поверхности Si . Интервалы между имплантационными циклами авторы [ 108] называют низкотемпературной стадией процесса синтеза, на которой происходит накопление вакансий. Во время последующей высокотемпературной стадии, т.е. во время имплантации ионов, сопровождающейся распадом запасенных от предыдущих ИМПЛАНТАЦИОННЫХ ЦИКЛОВ ВАКАНСИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ, ЧАСТЬ АТОМОВ АЗОТА СМЕЩАЕТСЯ к поверхности кристалла в результате радиационно-стимулированной диффузии.

Отметим одно существенное обстоятельство. В работе [108] нагрев пластин Si осуществлялся самим ионным пучком и при постоянной его плотности скорость нагрева была фиксирована на уровне 200°С в минуту. Быть может, проведи авторы упомянутой работы эксперименты с вариацией скорости нагрева Si , метод расши-

рения т.н. дозового окна КНИ технологии был бы предложен еще в начале 90-х годов. Но, как известно, сослагательное наклонение неприменимо к истории и метод расширения дозового окна SIMOX процесса предложил недавно Ogura [238]. В чем он состоит? Суть метода – нестационарный отжиг в сочетании с элементом ITOX [ 237] процесса. В работе Ogura [238] пластины Si облучались достехиометрическими дозами ионов кислорода, а затем отжигались в атмосфере  $Ar + O_2(0.5\%)$  (в ITOX процессе процент кислорода выше для обеспечения разращивания преципитатов SiO<sub>2</sub> в объеме Si матрицы). Зачем нужна добавка кислорода? Ответ прост. При отжиге Si с мелкозалегающими преципитатами SiO<sub>2</sub> (кэВ-ные энергии ускорения ионов) в окислительной среде, диффузия атомов кислорода к поверхности с последующей их десорбцией блокируется растущим на поверхности слоем термического окисла, что, в итоге, обеспечивает образование более однородного в планаре скрытого слоя SiO<sub>2</sub> [124, 127]. Так что отжиг Si в атмосфере с добавкой кислорода – лишь дополнительный прием, обеспечивающий однородность формирования скрытого сдоя фазы. Главное в работе Ogura [238] – нестационарность отжига. Стандартная скорость нагрева Si при отжиге, как сообщается в [238], составляет 20°С /мин. В обсуждаемой работе скорость нагрева изменялась от 0.02 до 200°С /мин при фиксированной скорости охлаждения образцов, равной 20°С /мин. Дозы имплантации выбирались вокруг дозового окна SIMOX процесса : 2, 3, 3.75, 4 и  $6 \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{см}^2$  при стандартной энергии ускорения ионов, равной 180 кэВ. Отжиг после облучения 1340°С в течение 5 часов. Оказалось, что и сочетание меньшей дозы  $2 \times 10^{17}$  см $^{-2}$  с малой скоростью нагрева пластин  $dT_{an}/dt = 0.02^{\circ}\mathrm{C}$ /мин, и комбинация бо́льшей дозы 6 imes $10^{17}$  см<sup>-2</sup> с большой скоростью нагрева  $dT_{an}/dt = 200^{\circ}$ С /мин – оба варианта приводят к формированию КНИ структур хорошего качества. Уточним, что меньшая и бо́льшая дозы отсчитываются от диапазона доз дозового окна SIMOX процесса, составляющего  $(4 \pm 0.5) \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{см}^2$ .

Возможность расширения диапазона доз состоит в следующем. Медленный нагрев при малых (относительно дозового окна) дозах имплантации позволяет сохранить преципитаты  $SiO_2$ , давая им подрасти за время разогрева Si до критического размера, соответствующего температуре отжига. И напротив, термический удар после внедрения бо́льшей дозы ионов кислорода приводит к растворению части преципитатов  $SiO_2$ , перекачке атомов кислорода в другие частицы фазы, из которых формируется хорошего качества слой. Ogura [238] не предлагает какого–либо модельного описания процессов. Да они и хорошо известны (см., например, Лифшиц и Слезов [202], обзор Слезова [203], книги Любова [114, 265] по кинетике распада пересыщенных твердых растворов в изотермических условиях или работы Итальянцева и Мордковича [266, 267] непосредственно по вопросу трансформации кластеров дефектов и частиц фаз в неизотермических условиях импульсного нагрева кристаллов).

Из объявленных ранее способов контролируемых радиационно-термических воздействий на кристаллы Si при ионном синтезе КНИ структур остался последний пункт – дополнительные внешние воздействия. Мы укажем только их краткую характеристику со ссылками на соответствующую литературу. Во-первых, верхний рабочий слой кремния КНИ структуры со всеми его лефектами можно аморфизовать и рекристаллизовать эпитаксиально, что при соблюдении условий процесса обеспечит достаточное структурное совершенство слоя Si [268]. Однако, можно попытаться провести некоторые более тонкие манипуляции с дефектами и внедренными примесями. В частности, выход реакции фазообразования на преципитатах фазы возможно увеличить посредством аморфизации обратной стороны пластины Si ионным пучком (внесение упругих напряжений и дрейф в них примесных атомов [269]; эффект "дальнодействия" при ионной имплантации [126]). Кроме того, ионно-лучевая аморфизация приповерхностной области Si , уже имплантированного ионами O<sup>+</sup>. проведенная перед высокотемпературным отжигом, способствует локализации фазообразования и подавлению образования дислокаций [129, 270]. Двушаговая имплантация ионов кислорода с промежуточным облучением Si малой дозой ( $2 \times 10^{15}$  см<sup>-2</sup>. 150 кэВ) ионов  $Si^+$  также значительно снижает плотность лислокаций после отжига структуры [271]. Плотность дислокаций снижается потому, что снижаются упругие напряжения сжатия в приповерхностной области Si, обусловленные стягиванием к поверхности А-центров (вакансия-кислород). Вакансии просто аннигилируют с межлоузельными атомами, появляющимися при облучении Si ионами Si<sup>+</sup>. Однако, уменьшение механических напряжений в приповерхностной области кристалла возможно и без проведения дополнительного облучения, а посредством двухстадийного отжига (1100°C + 1300°C) [272], на низкотемпературной стадии которого вакансионные дефекты образуют микропоры диаметром от 5 до 10 нм.

Все перечисленные способы повышения эффективности ионно–лучевого синтеза и улучшения структурного совершенства слоев осуществляются либо предварительно, либо уже после процесса облучения *Si* ионами кислорода или азота. В то же время, существует метод воздействия на эффективность радиационно–стимулированных процессов в кристаллах Si , реализуемый весьма просто во время облучения кристалла. Состоит он в фотовозбуждении электронной подсистемы полупроводника на стадии имплантации ионов посредством освещения поверхности кристалла световым излучением с энергией фотонов, большей ширины запрещенной зоны Si . Метод этот будет рассмотрен в следующей главе применительно к проблемам ионно-лучевого синтеза КНИ структур и в третьей главе настоящей диссертации в связи с кругом задач о кинетике накопления простейших комплексов радиационых дефектов при облучении кристаллов Si малыми дозами ионов.

Завершить текущую обзорную главу можно тремя следующими положениями. определяющими дальнейшее содержание диссертационной работы. Во-первых, приведу слова из недавней работы Ogura [238] : низкодозовый SIMOX процесс, включающий разращивание преципитатов SiO<sub>2</sub> в Si на стадии последующего отжига, развит в настоящее время на столько, что если придумать какой-то другой неимплантационный способ создания преципитатов новой фазы в матрице Si, то можно будет и вовсе отказаться от процесса имплантации ионов. Намерение одного из ведущих исследователей в области ионно-лучевых технологий подчеркивают важность процессов разращивания преципитатов новой фазы в объеме матрицы, т.е важность химической сталии ионно-лучевой молификации кремния. Заметим, что эффективное разращивание частиц фазы – внутреннее окисление или нитридизация Si – возможно не только в ITOX, но и SIMON процессе, рассмотренном в следующей главе текущей работы. Во-вторых, метод фотовозбуждения Si на стадии ионной имплантации в состоянии значительно повлиять как на накопление простейших комплексов радиационных дефектов в Si, так и на совершенство рабочего слоя кремния КНИ структур. И, в третьих, метод ионной имплантации, будучи проведенным в особых условиях практически ионного распыления Si , позволяет создать на поверхности КНИ структуры волнообразный рельеф, т.е. уже встроенную в микроэлектронную структуру дифракционную решетку. Осложнение состоит в том, что дифракционная решетка подобного рода имеет неоднородный состав, а следовательно неоднородное распределение диэлектрической проницаемости по ее элементарной ячейке, которая к тому же может иметь сложную геометрическую структуру. В последней главе диссертации это осложнение разрешается на основе разработки единого подхода к теоретическому описанию рассеяния электромагнитных волн на поверхностных и объемных диэлектрических структурах.
# 2 Достехиометрический ионно-лучевой синтез скрытого диэлектрического слоя в Si. Стадия отжига.

Начиная оригинальную часть диссертации, повторим, что процесс ионной имплантации в современной имплантационной КНИ технологии служит для создания ансамбля преципитатов диэлектрической фазы в относительно тонком слое приповерхностной области пластины Si, а разращивание появившихся включений фазы вплоть до образования сплошного диэлектрического слоя в Si матрице — это дело последующей термической обработки пластин, проведенной в тех или иных условиях. Изучение кинетики роста ансамбля преципитатов фазы при отжиге Si, облученного достехиометрической дозой ионов азота или кислорода, т.е. изучение химической стадии достехиометрического ионно–лучевого синтеза КНИ структур, и составляет содержание данной главы.

Начнем с численных оценок характерных времен наиболее важных процессов, протекающих при отжиге пластин Si, облученных относительно низкими дозами указанных ионов. Напомним, что в случае достехиометрических доз имплантации ионов химически активных по отношению к Si элементов, лишь малая часть внедренных примесных атомов (азот, кислород), обычно порядка нескольких процентов от их общего количества, вступает в химическое взаимодействие с атомами матрицы непосредственно в процессе ее облучения с образованием преципитатов новой химической фазы  $Si_3N_4$ ,  $SiO_2$  или  $Si_xN_yO_z$  (по поводу пространственной локализации фазообразования см. стр. 72). Бо́льшая часть примесных атомов образует твердый, сильно и пространственно неоднородно пересыщенный раствор в матрице мишени, в данном случае матрицы Si (см. рис. 2.1.). Наиболее важных процессов, имеющих место при отжиге, — три :

(1) хемосорбция [81] атомов реагента (растворенной в Si примеси) из ближайшей окрестности преципитатов фазы на их поверхности, что и приводит к увеличению объема новой фазы. Ближайшую окрестность можно определить по-разному, мы же определим ее как шаровой слой матрицы Si , лежащий вокруг включения фазы, размером в половину радиуса включения  $\rho/2$ . Забегая вперед, отметим, что размер ближайшей окрестности определен, исходя из параметра  $\beta = (\rho/2)/\sqrt{Dt}$ , появляющегося при решении нестационарного уравнения диффузии, например, в Приложении 2.6.2. Очевидно, что атомы из указанного шарового слоя в первую очередь участвуют в процессе хемосорбции. Диффузионная длина атомов в этом случае составляет максимум  $\rho/2$  и, следовательно, характерное время, называемое иногда как длитель-



Рис. 2.1.: Иллюстрация распределения по нормали x от поверхности пластины Si концентрации  $C^{\circ}(x)$  примесных атомов, имплантированных в Si в виде ускоренных ионов. Часть атомов,  $C_{bnd}(x,0)$ , из распределения  $C^{\circ}(x)$  идет на образование преципитатов фазы во время ионной имплантации. Основная доля внедренных атомов,  $C(x,0) = C^{\circ}(x) - C_{bnd}(x,0)$ , растворена в Si. Критическая концентрация,  $C_{cr}$ , определяет уровень пересыщения, необходимый для формирования преципитатов фазы, нерастворяющихся при последующем отжиге (см., например,[81, 233, 204]). Радиус преципитатов обозначен через  $\rho$ , а характерная ширина распределения пробегов ионов обозначена как L.



Рис. 2.2.: Схематическое изображение распределения концентрации примесных атомов внутри  $r \leq \rho$  и вне  $r \geq \rho$  преципитата фазы радиуса  $\rho$ .

ность вычищения диффузионного дворика вокруг включения фазы (см., например, книги Любова [114, 265]), оценивается как  $t_{\rho} \sim (\rho/2)^2/D$  (предполагаем диффузионное ограничение роста, при котором время подхода атомов реагента к поверхности включения фазы значительно превышает время встраивания подошедших атомов в фазу);

(2) диффузия атомов реагента из зоны реакции на периферию распределения пробегов ионов. В отличие от вычищения диффузионного дворика, масштабом длины диффузии является характерная ширина L (см. рис. 2.1.) профиля концентрации атомов примеси;

(3) коалесценция включений фазы.

Оценим порядок времен развития этих трех процессов, используя типичные значения радиуса включений фазы  $\rho \sim 5$  нм и коэффициента диффузии атомов реагента  $D \sim 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек при 1200°С в Si , облученном высокой дозой ионов азота. Диффузионный дворик вокруг каждого из преципитатов вычищается за время  $t_{\rho} \sim 6 \times 10^{-3}$  (сек). После вычищения диффузионного дворика, в кинетику роста частиц фазы существенно возрастает вклад диффузионного перераспределения примеси на расстояния, сравнимые с шириной распределения пробегов ионов  $L \sim 2 \times 10^{-5}$  (см), соответствующей стандартному в КНИ технологии диапазону энергии ускорения ионов азота или кислорода 150 – 200 кэВ. Обозначим это время как  $t_L \sim L^2/D \sim 40$  (сек) и, в дальнейшем, будем говорить, что на временах  $t_L$  и более включается макродиффузия примеси.

Как показывают конкретные расчеты, на интервале  $t_{\rho}$  мало меняется и размер частиц фазы, и форма распределения концентрации свободной примеси (см. раздел 2.1.1). После вычищения диффузионного дворика вокруг каждого из преципитатов, на временах порядка  $t_L$  становится существен вклад макродиффузионного (в упомянутом смысле) перераспределения атомов реагента, приводящего как к подводу атомов к поверхности преципитатов фазы, так и к их уходу из области фазообразования на периферию (а это уже снижение эффективности синтеза и весьма существенное на практике, см. стр. 54, 86 и работу Nesbit [101]). И только лишь на самых поздних стадиях отжига, когда рост включений фазы и диффузия примеси приводят к значительному спаду уровня пересыщения Si, включается процесс бесконтактного взаимодействия центров новой фазы, т.е. процесс коалесценции. Критерием начала коалесценции можно считать снижение уровня пересыщения Si до критического значения, соответствующего равновесию с окружающим раствором самого мелкого из преципитатов фазы. Длительность же процесса коалесценции можно оценить по формуле, выведенной в работе Лифшица и Слезова [202]

$$t_{coales} \sim \frac{\langle \rho^3 \rangle}{D\alpha} \sim \frac{\langle \rho^3 \rangle}{D} \left(\frac{\sigma \Omega_{imp}}{k_B T}\right)^{-1}$$
(2.1)

где  $\langle \rho^3 \rangle$  – усредненный по ансамблю объем частицы фазы (с точностью до численного множителя),  $\sigma$  – поверхностное натяжение частицы фазы,  $\Omega_{imp}$  – объем примесного атома в решетке Si. Численные значения параметров таковы :  $\rho \sim 10^{-6}$ см, (нижняя оценка),  $\sigma_{a-SiO_2} \sim 100$  эрг/см<sup>2</sup> (см. соотношение (1.35) на стр. 63),  $r_{imp} = 0.6$ Å (тетраэдрические ковалентные радиусы элементов, например, азота  $r_N$ = 0.70 Å и кислорода  $r_O = 0.66$ Å приведены на стр. 124 [273]),  $\Omega_{imp} = (4/3)\pi r_{imp}^3 \sim 10^{-24}$  см<sup>-3</sup>,  $T_{an} \sim 1500$  K,  $k_B = 1.4 \times 10^{-16}$  эрг/К = 8.6 × 10<sup>-5</sup> эВ/К,  $k_B T_{an} \sim$ 0.1 эВ. Подстановка численных значений параметров в выражение (2.1) дает оценку длительности коалесценции  $t_{coales} \sim 100$  (сек). Повторим, что в данной работе рассмотрена начальная стадия отжига, на которой коалесценция в ансамбле центров новой фазы блокирована достаточно высокой степенью пересыщения матрицы примесными атомами. Для справки укажем, что процесс коалесценции применительно к задачам ионно–лучевого синтеза КНИ структур рассмотрен на основе численной модели в работах [233, 204].

## 2.1 Модель роста ансамбля включений бинарной фазы

Обратимся снова к рис. 2.1. на стр. 109, схематично изображающему распределение концентрации примесных атомов, внедренных в достехиометрической дозе в пластину Si и находящихся на момент начала отжига t = 0 в свободном состоянии, C(x, 0), т.е. растворенных в Si и способных диффундировать при повышенной температуре (при отжиге), и в связанном состоянии,  $C_{bnd}(x, 0)$ , т.е. вошедших в состав преципитатов новой фазы на стадии ионной имплантации и не способных к диффузии, по крайней мере, при стандартном способе проведения отжига (стандартный отжиг приводит к росту преципитатов фазы, находящихся на глубине максимума концентрации внедренной примеси, но допускает и даже подразумевает растворение мелких преципитатов (на единичный объем мишени) по глубине ее облученной области имеет немонотонный характер, повторяя, в простейшем случае, профиль распределения пробегов имплантированных ионов. Размер преципитатов фазы не зависит от дозы имплантации (в диапазоне достехиометрических доз), а с ростом дозы увеличивается плотность включений фазы в единице объема мишени (по кислороду см., например, [233], по азоту – [104, 274, 105]). Внедренные примесные атомы неподвижны в матрице Si, если ее температура под облучением ниже ~600 °C. Температура  $T_{impl} \simeq 500^{\circ}$ С считается оптимальной для радиационно-стимулированного отжига дефектов и сохранения монокристалличности приповерхностного слоя Si. Заметим, что для сохранения монокристалличности верхнего слоя Si достаточно и 200 °C [274], но отжиг радиационных дефектов наиболее эффективен при 500 °C. Заметная диффузия примесных атомов (реагента) и, следовательно, рост преципитатов, начинается при последующем отжиге структуры.

Следуя работам [275, 276, 277], в которых теоретический подход Любова [265] к проблеме диффузионных процессов в неоднородных твердых средах получил дальнейшее развитие и был применен к задачам ионной имплантации, диффузию примесных атомов в среде со стоками опишем одномерным диффузионным уравнением вида

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \omega \tag{2.2}$$

с начальным условием

$$C(x,0) = C^{\circ}(x) - C_{bnd}(x,0)$$
(2.3)

Здесь x – глубина, отсчитываемая по нормали от поверхности пластины Si, t – длительность отжига,  $C^{\circ}(x)$  – распределение концентрации имплантированных примесных атомов (распределение пробегов ионов в условиях отсутствия радиационно– стимулированного перераспределения примеси во время ионной имплантации),  $C_{bnd}(x,t)$  – распределение концентрации примесных атомов, вошедших в состав включений новой фазы к некоторому моменту отжига t, D – эффективный коэффициент диффузии примесных атомов в облученном ионами Si.

В приближении независимого роста включений новой фазы, каждое из которых является стоком для атомов свободной примеси, мощность пространственно распределенного стока  $\omega$  дается суммой мощностей стоков каждого из преципитатов

$$\omega = -N(x)(C_{ph} - C_s)\frac{dV}{dt}$$
(2.4)

где  $V(x,t) = (4/3)\pi\rho^3(x,t)$  – объем сферического включения фазы радиусом  $\rho(x,t)$ ; в начале отжига все преципитаты одинаковы  $\rho_o \equiv \rho(x,0), V_o \equiv V(\rho_o); C_s$  – равновесная концентрация (растворимость) примесных атомов в кристалле *Si* при температуре отжига;  $C_{ph}$  – стехиометрическая концентрация атомов примеси в новой фазе (к примеру, атомов азота в нитриде кремния или атомов кислорода в окисле кремния). Объемная плотность сферических преципитатов фазы определяется очевидным соотношением

$$N(x) = \frac{C_{bnd}(x,0)}{C_{ph} V_{\circ}}$$

$$(2.5)$$

Начальное распределение концентрации связанных атомов  $C_{bnd}(x,0)$  может быть, к примеру, заимствовано из эксперимента. Заметим, что согласно (2.5) число частиц фазы по мере отжига не меняется. Предполагается, что среди всех преципитатов, возникающих во время облучения мишени, рассматриваются только те, которые не растворяются при повышении температуры пластин Si до значений, характерных для отжига. Вполне резонен вопрос - можно ли действительно так провести отжиг, чтобы сохранить преципитаты фазы только вблизи среднего проективного пробега ионов и уничтожить их на периферии профиля пробегов ионов (по крайней мере вблизи поверхности Si)? Самые последние из опубликованных в литературе данных однозначно свидетельствуют – да, это возможно. Так, согласно [278], скорость нагрева 200°С /минуту вплоть до выхода температуры отжига на конечный стационарный уровень (1200°С и выше) позволяет растворить все преципитаты в приповерхностном слое Si (под приповерхностным слоем понимаем здесь слой Si от поверхности кристалла до границы будущего скрытого слоя диэлектрической фазы, центрированного на глубине среднего проективного пробега ионов). Причем, весь высвободившийся при распаде включений, в частности SiO<sub>2</sub>, кислород "стекает" на поверхность кристалла при дальнейшей стационарной стадии отжига (если конечно не принять соответствующих мер, например, если не подобрать правильно атмосферу отжига). И, напротив, малая скорость нагрева с промежуточной выдержкой облученных пластин Si при относительно низкой температуре (600-1000 °C ) позволяет при последующем отжиге (1200 или 1350 °C) сохранить все преципитаты, в частности, SiO<sub>2</sub> [279]. Естественно, речь идет о случае достехиометрического ионно-лучевого синтеза, когда диэлектрическая фаза присутствует в Si до отжига исключительно в виде дискретных малых включений.

Каким образом можно описать в развиваемой модели только нерастворяющиеся включения новой фазы? Поступим следующим образом. Экспериментально установлено, что нерастворяющиеся при нагреве Si преципитаты  $SiO_2$  и  $Si_3N_4$  формируются в области кристалла, пересыщенном атомами O и N, соответственно, выше некоторой критической величины  $C_{cr}$  (см. рис. 2.1.). Численные значения критической концентрации  $C_{cr}(N) = 7 \times 10^{20} \ N/\text{см}^3$  и  $C_{cr}(O) = 2 \times 10^{20} \ O/\text{см}^3$  определены из совокупности трех факторов : (1) данных экспериментов по имплантации ионов азота [100, 103, 104, 105] и кислорода [85, 134, 232, 233] в Si ; (2) термодинамических расчетов Vanhellemont [169, 170] критического размера преципитатов фазы в ионнооблученном Si ; (3) сопоставления теоретических расчетов роста ансамбля частиц новой фазы в ионно-облученном Si с данными экспериментов [276, 280, 281, 282, 283].

На основе понятия концентрации  $C_{cr}$ , критической по отношению к флуктуационному зарождению преципитатов второй фазы в объеме облучаемого ускоренными ионами твердого тела, причем, преципитатов нерастворяющихся при последующем отжиге, построим полуэмпирическую формулу для вычисления объемной плотности N(x) центров гетерогенного фазообразования (см. формулу (2.5))

$$C_{ph} V_{\circ} N(x) \equiv C_{bnd}(x,0) = k_j^{(n)} k^{(r)} C^{\circ}(x)$$
(2.6)

где

$$k^{(r)} = \begin{cases} (C^{\circ}(x) - C_{cr})/(C_{ph} - C_{cr}), & \text{если } C^{\circ}(x) \ge C_{cr}, \\ 0, & \text{если } C^{\circ}(x) < C_{cr}. \end{cases}$$
(2.7)

Параметр  $k^{(r)}$  имеет физический смысл максимально возможного значения коэффициента сплошности слоя новой фазы на глубине x от поверхности Si, достигаемого в случае, когда все атомы примеси на этой глубине вступают в химическое взаимодействие с атомами кремния. Произведение  $k_j^{(n)}k^{(r)}$  имеет смысл реального значения коэффициента сплошности слоя фазы, а свободный параметр  $k_j^{(n)}$  – это доля примесных атомов j-го типа, реально вступивших во взаимодействие с атомами матрицы. Действительно, согласно рассмотренным в главе 1 моделям стехиометрического ионно-лучевого синтеза КНИ структур [87, 88, 89], тонкий сплошной слой фазы возникает на глубине x от поверхности облучаемого кристалла как только концентрация примеси на этой глубине,  $C^{\circ}(x)$ , достигает уровня стехиометрии состава синтезируемой фазы  $C^{\circ}(x) = C_{ph}$ . Согласно формуле (2.7),  $k^{(r)}=1$  при  $C^{\circ}(x) = C_{ph}$ . Забегая вперед, приведем численные значения свободных параметров  $k_j^{(n)}$ , полагая j = 1 для случая имплантации ионов азота в Si и j = 2 для случая внедрения ионов кислорода :  $k_1^{(n)} = 10^{-3}$ ,  $k_2^{(n)} = 10^{-2}$  [283].

Вернемся обратно к выражению (2.4) для мощности пространственно распределенного стока для свободных атомов примеси. Увеличение объема уединенного сферического включения фазы опишем в приближении кинетического режима роста, т.е. положим, что скорость роста может быть ограничена не диффузионной доставкой реагента из окружающей преципитат матрицы к его поверхности, а процессами, протекающими на поверхности преципитата (учтем конечность времени встраивания атома реагента в частицу фазы). В этом случае, концентрация атомов реагента на поверхности включения фазы, со стороны матрицы, превышает равновесную концентрацию реагента в матрице Si. Обозначим эту неизвестную концентрацию как  $C_{sf}$  и запишем баланс масс на поверхности преципитата в виде

$$(C_{ph} - C_{sf})\frac{d\rho}{dt} = D\frac{\partial C}{\partial r}\Big|_{r=\rho},$$
(2.8)

где r – радиус-вектор сферической системы координат (с.к.), привязанной к центру сферического включения фазы радиуса  $\rho$ . Здесь необходимо сделать следующее замечание. Обычно, пренебрегая процессами на границе раздела фаз и, как следствие, предполагая диффузионный режим роста включений фазы (время диффузионного подхода атомов реагента много больше времени встраивания атомов в фазу), вместо  $C_{sf}$  записывают выражение Gibbs–Thomson  $C_{\infty} \exp(2\sigma\Omega/\rho RT)$ , где  $C_{\infty}$  – равновесная концентрация атомов реагента на плоской границе раздела фаз ( $\rho \rightarrow \infty$ ),  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $\Omega$  – молекулярный объем новой фазы и R – газовая постоянная. В приложении 2.6.1 показано, что в случае высокотемпературного отжига вклад экспоненциального множителя в скорость роста частиц фаз  $SiO_2$  и  $Si_3N_4$  мал. Кроме того, ниже будет показано (см. формулу (2.56) на стр. 136 и рис. 2.9. на стр. 135), что концентрация атомов реагента  $C_{sf}$ , определяемая реакционным ограничением роста частицы фазы, существенно превышает избыточную концентрацию реагента на поверхности этой частицы, определяемую кривизной ее поверхности (Gibbs–Thomson).

Распределение концентрации атомов реагента вокруг сферического включения фазы описывается нестационарным уравнением диффузии

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{D}\frac{\partial C}{\partial t}$$
(2.9)

с граничными условиями вида

$$C(\infty, t) = C_{loc}, \qquad C(\rho, t) = C_{sf}.$$
(2.10)

Через  $C_{loc}$  обозначена концентрация примеси на глубине x от поверхности мишени, вдали от поверхностей преципитатов, находящихся на той же глубине (см. рис. 2.2. на стр. 109). Эту величину естественно назвать латеральной невозмущенной концентрацией примеси на фиксированной глубине от поверхности кристалла Si. Нестационарное уравнение (2.9) с граничными условиями (2.10) решено в работе Любова [ 284] методом, предложенным Иванцовым [285]. Решение имеет вид (см. Приложение 2.6.2)

$$C(r,t) = C_{loc} + (C_{sf} - C_{loc}) \frac{B(\beta_1)}{B(\beta)},$$
(2.11)

где

$$B(\alpha) = \frac{1}{\alpha} \exp(-\alpha^2) - \sqrt{\pi} \operatorname{erfc} \alpha, \qquad (2.12)$$

$$\beta = \frac{\rho}{2\sqrt{Dt}}, \ \beta_1 = \frac{r}{2\sqrt{Dt}}, \ \text{erfc} \ \alpha = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \ \int_{\alpha}^{\infty} d\zeta \ \exp(-\zeta^2).$$
(2.13)

Переменная  $\beta$  является корнем трансцендентного уравнения

$$F(\beta) \equiv 2\beta^2 \left[ 1 - \sqrt{\pi} \beta \exp(\beta^2) \operatorname{erfc}(\beta) \right] = 2\beta^3 \exp(\beta^2) B(\beta) = \frac{C_{sf} - C_{loc}}{C_{sf} - C_{ph}}.$$
 (2.14)

Подстановка (2.11) в выражение баланса масс (2.8) позволяет записать уравнение для скорости роста включения фазы

$$(C_{ph} - C_{sf}) \frac{d\rho}{dt} = D(C_{loc} - C_{sf}) \mathcal{F}(\rho), \qquad (2.15)$$

где

$$\mathcal{F}(\rho) = \frac{2 \exp(-\beta^2)}{B(\beta)} \left(\frac{1}{2\rho\beta} + \frac{\beta}{\rho} - 1\right).$$
(2.16)

Концентрацию примеси  $C_{sf}$  на поверхности включения фазы определим из теории гетерогенных реакций (см., например, [286]). Как известно, в гетерогенных реакциях роль одного из реагирующих веществ играет абсорбционный центр, в нашем случае – включение новой фазы. Скорость реакции в мономолекулярном хемосорбционном слое включения второй фазы, где реакция не тормозится диффузионными процессами, равна

$$\omega_m = kS(C_{sf} - C_s)^n \tag{2.17}$$

где  $(C_{sf} - C_s)$  – концентрация реагирующих атомов в поверхностном слое, площадью  $S; n \ge 0$  – порядок реакции, k – константа скорости хемосорбции реагирующих атомов. В работе [153] показано, что при нитридизации кремниевого порошка фаза  $\alpha - Si_3N_4$  формируется согласно химической реакции первого порядка. Для простоты предположим далее, что частицы и  $\beta - Si_3N_4$ , и  $SiO_2$  формируются также по реакции первого порядка n=1. Тогда, количество атомов реагента, вошедших в состав частицы фазы радиуса  $\rho$  к моменту времени отжига t, описывается уравнением

$$\frac{dn}{dt} = k \left( C_{sf} - C_s \right) 4\pi \rho^2, \tag{2.18}$$

где  $n = C_{bnd}(x,t)/N(x)$  (см. формулу (2.5)). Используя приближенное соотношение между объемом V преципитата фазы и объемом  $\Omega$  молекулы фазы,  $n \approx V/\Omega$ , соотношение (2.18) можно записать как

$$\frac{d\rho}{dt} = \varkappa (C_{sf} - C_s), \qquad (2.19)$$

где  $\varkappa = k\Omega$  – имеет физический смысл скорости пересечения атомом реагента границы раздела фаз. Напомним, что концентрации атомов являются объемно-мольными концентрациями. Подстановка (2.19) в (2.15) приводит к квадратному уравнению относительно  $\rho' \equiv d\rho/dt$ 

$$(\rho')^2 + \varkappa (C_s - C_{ph} - \chi)\rho' + \varkappa^2 \chi (C_{loc} - C_s) = 0, \qquad (2.20)$$

где безразмерный параметр

$$\chi \equiv \frac{D\mathcal{F}}{\varkappa} \tag{2.21}$$

характеризует роль поверхностных процессов в кинетике роста включения новой фазы. В частности, предел  $\chi \to 0$  соответствует диффузионному режиму роста преципитатов. Из двух корней квадратного уравнения (2.20)

$$\rho'_{\pm} = \frac{\varkappa}{2} (C_{ph} - C_s + \chi) \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\chi (C_{loc} - C_s)}{(C_{ph} - C_s + \chi)^2}} \right]$$
(2.22)

физический смысл имеет решение со знаком минус. Действительно, переписывая (2.19) в виде

$$C_{sf} = \frac{1}{\varkappa}\rho' + C_s \tag{2.23}$$

и подставляя вместо  $\rho'_{\pm}$  соотношение (2.22), получим

$$C_{sf}\Big|_{\chi \to 0} = \begin{cases} C_{ph}, & \text{в случае } \rho_+, \\ C_s, & \text{в случае } \rho_-. \end{cases}$$
(2.24)

Естественно, что в диффузионном режиме роста,  $\chi \to 0$ , выполняется соотношение  $C_{sf} = C_s$ , т.е. вся примесь, достигшая поверхности частиц фазы, "мгновенно" переходит в новую фазу.

В силу того, что при достехиометрическом ионно–лучевом синтезе концентрация имплантированной примеси всегда меньше концентрации стехиометрии состава синтезируемой фазы, выполняется следующее неравенство

$$\frac{4\chi(C_{loc} - C_s)}{(C_{ph} - C_s + \chi)^2} \ll 1.$$
(2.25)

Кроме того, в Приложении 2.6.2 показано, что при реальных временах отжига облученных пластин Si численное значение параметра  $\beta$ , заданного формулой (2.13), мало́,  $\beta \ll 1$ . Последнее неравенство позволяет упростить выражение (2.12) (см. формулу (2.108) в Приложении 2.6.2)

$$B(\beta \ll 1) \approx 1/\beta, \tag{2.12'}$$

равенство (2.16)

$$\mathcal{F}(\beta \ll 1) \approx 1/\rho,$$
 (2.16')

соотношение (2.21) для безразмерного параметра  $\chi$ 

$$\chi(\beta \ll 1) \approx \frac{D}{\rho \varkappa} \tag{2.21'}$$

и, наконец, формулу (2.11)

$$C(r) = C_{loc} + (C_{sf} - C_{loc})\frac{\rho}{r}, \quad r \ge \rho.$$

$$(2.11')$$

Формула (2.11') описывает стационарное распределение концентрации атомов реагента в ближайшем окружении каждого из преципитатов новой фазы. Рассматривая  $\chi$  как функцию только радиуса  $\rho$  включения фазы (2.21') и учитывая неравенство (2.25), уравнение (2.22) упрощается

$$\frac{d\rho}{dt} \approx \varkappa \, \chi \, \frac{C_{loc} - C_s}{C_{ph} - C_s + \chi}. \tag{2.22'}$$

и разрешается относительно радиуса включения фазы

$$\frac{\rho}{\rho_{\circ}} = -\chi_{\circ} v_{ph} + \left[ \left( 1 + \chi_{\circ} v_{ph} \right)^2 + \frac{2D}{\rho_{\circ}^2} v_{ph} \int_0^t dt' (C_{loc} - C_s) \right]^{1/2}$$
(2.26)

где  $\chi_{\circ} \equiv \chi(t=0) = D/\rho_{\circ} \varkappa, v_{ph}^{-1} = C_{ph} - C_s.$ 

Вернемся к выражению (2.4), записанному для мощности стока свободной примеси, и преобразуем его с помощью соотношения (2.22') и определения (2.5) к виду

$$\omega = -4\pi N(x) v_{ph}^{-1} \rho^2 \varkappa \chi \frac{C_{loc} - C_s}{v_{ph}^{-1} + \chi} = -\frac{3}{2} \frac{C_{bnd}(x,0)}{C_{ph}} \frac{\rho}{\rho_{\circ}} \frac{2D}{\rho_{\circ}^2} \frac{C_{loc} - C_s}{1 + \chi v_{ph}}.$$
 (2.27)

Вспоминая, что  $C_{loc}$  – это лишь частное значение функции распределения концентрации примеси, соответствующее определенной глубине от поверхности мишени, пишем везде далее C(x,t) вместо  $C_{loc}$ . Уравнения (2.2), (2.27) описывают эволюцию во времени распределения концентрации атомов реагента, растворенных в матрице Si (свободной примеси). В то же время, в эксперименте измеряется, например, методом масс-спектроскопии вторичных ионов (ВИМС) или же спектроскопии Оже-электронов, распределение концентрации связанной примеси, т.е. атомов реагента, вошедших в состав частиц новой фазы. Уравнение, описывающее эволюцию во времени распределения концентрации атомов связанной примеси, запишем в предположении о преобладающем захвате диффундирующих в матрице Si примесных атомов именно включениями новой фазы. Т.е., пространственно распределенный сток предполагается настолько мощным, что захват атомов свободной примеси на какие-либо другие неконтролируемые стоки мал. В этом предположении, сток  $\omega$  (2.4) для диффундирующих по Si примесных атомов является источником связанных атомов примеси

$$\frac{\partial C_{bnd}}{\partial t} = -\omega \left[ c(x,t) \right]. \tag{2.28}$$

Для мощности стока  $\omega$  и радиуса  $\rho$  преципитата запишем выражения, более удобные для последующего введения безразмерных переменных

$$\omega = -(C - C_s) \frac{3C_{bnd}(x,0)}{C_{ph}} D \frac{\rho}{\rho_{\circ}^3}, \qquad (2.29)$$

$$\left(\frac{\rho}{\rho_{\circ}} + \chi_{\circ} v_{ph}\right)^{2} = \left(1 + \chi_{\circ} v_{ph}\right)^{2} + \frac{2D}{\rho_{\circ}^{2}} v_{ph} \int_{0}^{t} dt' \left(C(x, t') - C_{s}\right).$$
(2.30)

Начальное условие к уравнению (2.28) очевидно

$$C_{bnd}(x,0) = C_{bnd}^{\circ}(x).$$
 (2.31)

Заметим, что в рассматриваемой задаче существует естественный масштаб длины и времени,  $\rho_{\circ}$  и  $t_{\circ} = \rho_{\circ}^2/2D$ , т.е. начальный размер включения новой фазы и время диффузии примеси на длину  $\rho_{\circ}$ . На основе этих двух масштабов введем безразмерные переменные

$$\xi = \frac{x}{\rho_{\circ}}, \quad \tau = \frac{t}{t_{\circ}} = \frac{2Dt}{\rho_{\circ}^{2}}, \quad y = \frac{C - C_{s}}{C_{ph} - C_{s}}, \quad \gamma = \frac{\rho}{\rho_{\circ}}, \quad (2.32)$$

и два обозначения (второе из них просто повторим)

$$K(\xi,\tau) = \frac{3}{2} \frac{C_{bnd}(\xi,\tau)}{C_{ph}}, \quad v_{ph} = \frac{1}{C_{ph} - C_s}$$
(2.33)

Перепишем во введенных переменных в безразмерной форме уравнения (2.2), (2.26)

и (2.27), записанные для концентрации свободной примеси

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2} - \frac{K(0)\gamma y}{1 + v_{ph}\chi_{\circ}/\gamma},\tag{2.34}$$

$$(\gamma + v_{ph}\chi_{\circ})^{2} = (1 + v_{ph}\chi_{\circ})^{2} + \int_{0}^{\tau} d\tau' y(\xi, \tau'), \qquad (2.35)$$

$$y(\xi, 0) = y_{\circ}(\xi), \quad \gamma(\xi, 0) = 1.$$
 (2.36)

Заметим, что во введенных переменных коэффициент диффузии примеси равен 1/2.

Перепишем также уравнения (2.28), (2.29) вместе с начальным условием (2.31), записанные для концентрации связанной примеси

$$\frac{\partial K(\xi,\tau)}{\partial \tau} = \frac{3}{2} K(\xi,0) \,\gamma(\xi,\tau) \,y(\xi,\tau), \qquad (2.37)$$

$$K(\xi, 0) = \frac{3}{2} \frac{C_{bnd}^{\circ}(\xi)}{C_{ph}} \equiv K_{\circ}(\xi).$$
(2.38)

При выводе этого уравнения использовано неравенство  $C_{ph} \gg C_s$  (обычно  $C_s/C_{ph} \sim 10^{-6}$ ), позволяющее заменить  $(C - C_s)/C_{ph}$  дробью  $(C - C_s)/(C_{ph} - C_s) \equiv y(\xi, \tau)$ . Вспоминая соотношение (2.34), перепишем уравнение (2.37) в виде

$$\frac{2}{3}\frac{\partial K}{\partial \tau} + \left(1 + \frac{v_{ph}\chi_{\circ}}{\gamma}\right)\frac{\partial y}{\partial \tau} = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{v_{ph}\chi_{\circ}}{\gamma}\right)\frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2}$$

или, после интегрирования по времени, как

$$\frac{2}{3}\left[K(\tau) - K_{\circ}\right] = y_{\circ} - y(\tau) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}\int_0^{\tau} d\tau' y(\tau') + v_{ph}\chi_{\circ}\int_0^{\tau} d\tau' \frac{1}{\gamma}\left(\frac{1}{2}\frac{\partial^2 y}{\partial\xi^2} - \frac{\partial y}{\partial\tau}\right).$$

Упростим последнее слагаемое в правой части полученного соотношения, применяя повторно уравнение (2.34), и выпишем окончательный вид решения уравнения (2.37)

$$\frac{2}{3} \left[ K(\tau) - K_{\circ}(\xi) \right] = y - y_{\circ} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \int_0^{\tau} d\tau' \, y(\tau') + K_{\circ}(\xi) \int_0^{\tau} d\tau' \, \frac{y(\tau')}{(v_{ph}\chi_{\circ})^{-1} + \gamma^{-1}(\tau')}, \quad (2.39)$$

Функция  $y(\xi, \tau)$  должна быть найдена из уравнений (2.34), (2.35), аналитическое решение которых на полном временном интервале найти, по-видимому, не представляется возможным. Поэтому, на полном временном интервале эти уравнения решались численно (см. Приложение 2.6.3). Однако, для понимания сути рассматриваемых процессов, а также для уверенности в результатах численных расчетов, рассмотрим два приближения, одно из которых позволяет получить точное решение уравнений теории в случае доминирующей роли стока примеси, а другое – позволяет построить приближенное решение, но уже с учетом диффузионных процессов.

# 2.1.1 Приближение доминирующего стока. "Стоковая" постановка задачи.

Исследование выведенных уравнений "диффузионно-стоковой" задачи начнем с приближения, в котором уравнения допускают точное решение. Приближение назовем "стоковой" постановкой задачи о росте ансамбля частиц фазы. Рассмотрим случай достаточно высокой ( $N > 10^{15}$  см<sup>-3</sup> [276]) объемной плотности преципитатов новой фазы. Для справки отметим, что приведенная величина не является предельно большим значением; плотность преципитатов может достигать на порядки бо́льших значений ( $N \sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup> при 1.5 нм диаметре включений  $SiO_2$  [134]).

В плотном ансамбле включений фазы примесные атомы с большой вероятностью захватываются этими включениями так, что длина диффузии примеси может оказаться много меньше масштаба задачи L (см. рис.2.1.). Как отмечено в работе Pinizzotto et al [82], атомы реагента практически не диффундируют при отжиге, а лишь локально перераспределяются. Этот факт позволяет отбросить первое слагаемое в правой части диффузионного уравнения (2.34) (собственно диффузионный член) и учесть, тем самым, диффузию примесных атомов только вблизи каждого из преципитатов фазы, т.е. в процессе вычищения "диффузионного" дворика. Интегрируя (2.34), после отбрасывания диффузионного члена, и учитывая начальные условия (2.36), придем к нелинейному интегральному уравнению

$$\frac{y(\xi,\tau)}{y_{\circ}(\xi)} = \exp\left[-K_{\circ}(\xi) \int_{0}^{\tau} d\tau' \frac{\gamma(\tau')}{1 + v_{ph}\chi_{\circ}/\gamma(\tau')}\right].$$
(2.40)

Это уравнение имеет точное решение, которое запишем в виде

$$\frac{y(\xi,\tau)}{y_{\circ}(\xi)} = 1 - \varepsilon(\gamma^3 - 1), \qquad (2.41)$$

где зависимость радиуса включения фазы от времени дается интегральным соотношением

$$\int_{1}^{\gamma} d\zeta \, \frac{\zeta + v_{ph} \chi_{\circ}}{\beta^3 - \zeta^3} = \frac{1}{2} \varepsilon y_{\circ} \tau \tag{2.42'}$$

или после интегрирования в его левой части

$$\beta \varepsilon y_{\circ} \tau = f(\gamma/\beta) - f(1/\beta). \tag{2.42}$$

Здесь

$$\varepsilon = \frac{2}{3} \frac{K_{\circ}(\xi)}{y_{\circ}(\xi)}, \qquad \beta^3 = \frac{1+\varepsilon}{\varepsilon},$$
(2.43)

а универсальная функция  $f(\zeta)$  дается соотношением

$$f(\zeta) = \frac{1}{3} \left( 1 + \frac{v_{ph}\chi_{\circ}}{\beta} \right) \ln \frac{\zeta^2 + \zeta + 1}{(1 - \zeta)^2} - \frac{2}{\sqrt{3}} \left( 1 - \frac{v_{ph}\chi_{\circ}}{\beta} \right) \arctan\left(\sqrt{3}\frac{\zeta}{\zeta + 2}\right)$$
(2.44)

изображена на рис.2.3. в частном случае диффузионного режима ( $\chi_{\circ}=0$ ) роста преципитатов фазы. Область определения функции  $f(\zeta)$ ,  $0 < \zeta < 1$ , задает и область применимости решения (2.42)

$$\gamma/\beta < 1$$
 или  $\gamma \equiv \rho(\tau)/\rho_{\circ} < \beta.$  (2.45)

Приведем численную оценку. Переменная  $\varepsilon$  в (2.43) в размерных переменных имеет вид  $\varepsilon \simeq C_{bnd}^{\circ}/C(0)$ . Из рис. 2.4. на стр. 128 (вскоре мы опишем его подробно) видно, что отношение концентраций свободной и связанной примеси к началу отжига составляет приблизительно  $\varepsilon \sim 10^{-3}$ . Тогда,  $\beta^3 \sim 10^3$ ,  $\beta \sim 10$  и из условия (2.45) получаем ограничение  $\gamma < 10$ . Как будет показано ниже (см. рис. 2.8. на стр. 135) неравенство  $\gamma < 10$  выполняется почти на всем протяжении отжига.

Вообще говоря, на больших временах отжига, как и на малых тоже, можно получить и более простое решение уравнений (2.40), (2.35), по крайней мере, в случае диффузионного режима роста центров второй фазы. Обратимся к кривой 3 на рис. 2.8. (стр. 135), соответствующей только что упомянутому режиму. Как это видно, она быстро выходит на квазистационарный уровень и затем радиус преципитата слабо зависит от длительности отжига. Эта слабая временная зависимость позволяет легко вычислить интеграл в правой части уравнения (2.40), положив  $\chi_0 = 0$ , т.к. в случае кинетического режима роста фазы выхода зависимости  $\gamma(\tau)$  на стационарный уровень не наблюдается (см. кривую 1 на том же рисунке)

$$y(\xi,\tau) = y_{\circ}(\xi) \exp(-K_{\circ}\gamma_{st}\tau).$$
(2.40')

Здесь через  $\gamma_{st}$  обозначен радиус включений фазы на момент выхода зависимости  $\gamma(\tau)$  на почти неизменное значение.

На малых временах отжига и, соответственно, при достаточно большой концентрации свободной примеси можно пренебречь отклонением концентрации свободной примеси от ее изначального значения в ближайшем окружении преципитатов фазы. Тогда, избавляясь от нелинейности в уравнении для радиуса преципитатов (2.35) заменой  $y(\xi, \tau)$  на  $y_{\circ}(\xi)$ , интеграл в правой части уравнения (2.40) вычисляется. Мы не приводим полученное таким образом решение, т.к. не используем его в дальнейшем (см., например, формулу (8) в работе [276]).



Рис. 2.3.: Сплошной линией показан вид функции (2.44) в случае диффузионного режима роста включений фазы ( $\chi_{\circ} = 0$ ). Сплошная линия является суммой пунктирной (первое слагаемое в формуле (2.44)) и точечной (второе слагаемое) линий.

## 2.1.2 Учет диффузии примеси. "Диффузионно-стоковая" постановка задачи.

Вернемся к уравнениям (2.34)–(2.36) "диффузионно–стоковой" модели и рассмотрим их приближенное решение на начальном этапе отжига, определенном в [276] как временной интервал  $\tau < \xi_1^2/2$ , где  $\xi_1 = L/\rho_0$  (см. рис. 2.1.). Приближение малых времен отжига состоит в допущении о доминирующей роли стока примесных атомов и вкладе их диффузии по *Si* в рост включений новой фазы только в виде поправки. Ясно, рассматриваемое приближение является связкой между чисто "стоковой" постановкой задачи (см. предыдущий раздел) и полноценным учетом (например, по численной схеме Приложения 2.6.3) диффузионного перераспределения примеси (макродиффузии).

Следуя изложенному физическому приближению, естественно искать решение уравнений (2.34)-(2.36) в виде произведения

$$y = \exp(\theta) \cdot \hat{y}(\xi, \tau) \tag{2.46}$$

"стокового" члена экспоненциального вида с показателем экспоненты

$$\theta = -K_{\circ}(\xi) \int_{0}^{\tau} d\tau' \frac{\gamma}{1 + v_{ph}\chi_{\circ}/\gamma}$$
(2.47)

и диффузионной поправки  $\hat{y}$ . Подстановка (2.46) в уравнение для концентрации свободной примеси (2.34) дает

$$2\frac{\partial\hat{y}}{\partial\tau} = \frac{\partial^2\hat{y}}{\partial\xi^2} + 2\frac{\partial\theta}{\partial\xi}\frac{\partial\hat{y}}{\partial\xi} + \hat{y}\left[\frac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2} + \left(\frac{\partial\theta}{\partial\xi}\right)^2\right], \qquad (2.48)$$
$$\hat{y}(\xi,0) = y_{\circ}(\xi).$$

Отбрасывая два последних слагаемых в правой части этого уравнения, что соответствует первому порядку метода последовательных физических приближений, получим обыкновенное уравнение диффузии. Подставляя фундаментальное решение уравнения диффузии (2.50) в (2.46), выпишем искомое приближенное решение в следующем виде

$$y(\xi,\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi' \, y_{\circ}(\xi') F(\xi,\xi';\tau) f(\xi,\gamma), \qquad (2.49)$$

где

$$F(\xi,\xi';\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau}} \exp\left[-\frac{-(\xi-\xi')^2}{2\tau}\right],$$
(2.50)

$$f(\xi, \gamma) = \exp(\theta). \tag{2.51}$$

#### 2.1.3 Сравнение с экспериментом. Синтез нитрида кремния.

Перейдем к обсуждению результатов численных расчетов и их сравнению с экспериментальными данными. Повторим, что расчеты проводились по численным схемам (см. Приложение 2.6.3) и по аналитическим решениям (2.41)-(2.44) и (2.49)-(2.51), полученным в "стоковом" и "диффузионно-стоковом" приближениях. Результаты расчетов будем сравнивать с экспериментальными данными, опубликованными в работе Kilner et al [102], одной из центральных работ по исследованию ионно-лучевого синтеза скрытого слоя  $Si_3N_4$  в Si. Из этой работы мы выберем результаты, относящиеся к достехиометрическому синтезу. А именно, спектры, снятые методом ВИМС с образцов Si, облученных при температуре 500°С ионами азота с дозой  $7.5 \times 10^{17}$  $^{14}{
m N}^+/{
m cm}^2$  + 2 imes 10<sup>17</sup>  $^{15}{
m N}^+/{
m cm}^2$  и энергией ускорения 200 кэВ и, затем, оттожженных при температуре 1200°С в течение 20 минут и 2-х часов. Здесь необходимо сделать три замечания. Во-первых, доза  $9.5 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup> все еще достехиометрическая, но примыкает вплотную к стехиометрическому порогу  $\sim 10^{18}$  см<sup>-2</sup> при энергии ускорения ионов азота 200 кэВ. Столь высокая доза имплантации значительно заужает область применимости развитой модели. Как будет показано далее (см. рис. 2.8.), если на начальном этапе отжига минимальное расстояние между поверхностями ближайших преципитатов фазы составляет ~ 110 нм (при их радиусе  $\rho_{\circ} = 5$  нм), то по мере отжига оно уменьшается до 20 нм (при радиусе включений фазы  $\rho(t) \sim 50$  нм при t >1 часа). Ясно, что при столь малом расстоянии между соседними частицами фазы нарушается предположение о взаимонезависимом росте частиц, на основе которого записано выражение (2.4) для мощности пространственно распределенного стока. Согласно рис. 2.32. (стр. 196), условие независимого роста включений фазы нарушается при сближении соседних включений на расстояние, меньшее 2–3 их радиусов. В условиях рассматриваемого эксперимента [102], это соответствует, как мы увидим скоро, долее чем 20 минутному отжигу. Второе замечание – следуя авторам [102], мы не различаем по диффузионной подвижности и химической активности два имплантированных в Si изотопа азота. В-третьих, авторы [102], характеризуя перераспределение азота в Si при отжиге, привели в статье только отношение интенсивности сигналов SiN<sup>-</sup>/<sup>58</sup>Si<sup>-</sup><sub>2</sub>. Для сравнения же с теоретическими результатами необходимо знание абсолютных значений. Преобразование экспериментально измеряемого отношения  $r(x) = C(x)/C_{Si}(x)$  в значения абсолютной концентрации атомов азота было проведено нами по методу [112], суть которого состоит в следующем. В диапазоне достехиометрических доз имплантации, когда максимальная

концентрация  $C_{max}$  в<br/>недренной примеси меньше концентрации стехиометрии состава синте<br/>зируемой фазы

$$C_{max} < C_{ph} \equiv \frac{4A}{M_{Si_3N_4}} \rho_{Si_3N_4},$$
 (2.52)

где A – число Авагадро,  $M_{Si_3N_4}$  и  $\rho_{Si_3N_4}$  – молекулярная масса и плотность нитрида кремния, каждый химически связанный атом азота занимает объем  $\Omega_1$ 

$$\Omega_{Si}C_{Si}(x,t) + \Omega_1 C(x,t) = 1.$$
(2.53)

Величина этого объема зависит от плотности нитрида кремния

$$4\Omega_{1} = \Omega_{Si_{3}N_{4}} - 3\Omega_{Si} = \left( M_{Si_{3}N_{4}} / \rho_{Si_{3}N_{4}} - 3M_{Si} / \rho_{Si} \right) / A, \qquad (2.54)$$

где  $M_{Si}$  и  $\rho_{Si}$  – молекулярная масса и плотность кремния. Разделив соотношение (2.53) на концентрацию атомов кремния  $C_{Si}$ 

$$\Omega_{Si} + \Omega_1 r = 1/C_{Si} \equiv r/C, \qquad (2.53')$$

получим формулу преобразования отношения сигналов r в абсолютную концентрацию примесных атомов

$$C_{\circ}(x) = \frac{r(x)}{\Omega_{Si} + \Omega_1 r(x)}.$$
(2.55)

Начальное условие  $y_o(\xi)$  (см. формулу (2.36)) и было построено из экспериментальных данных работы [102] с помощью преобразования (2.55) и (2.54), используя известные значения атомарного объема и плотности кремния и его нитрида. При этом, если плотность *Si* является величиной стандартной и составляет, согласно справочнику по технологическому кремнию [3] или справочнику по ионно-лучевой модификации диэлектриков [287], величину  $\rho_{Si} = 2.33 \text{ г/см}^3$  и, соответственно,  $\rho_{Si}^{at} \simeq$  $5 \times 10^{22} Si/\text{см}^3$ ), то приведенная в справочниках плотность нитрида кремния  $\rho_{Si_3N_4}$ = 3.18 г/см<sup>3</sup> оказалась значительно меньше плотности ионно-синтезированного в *Si* нитрида кремния  $\rho_{Si_3N_4}^i = 4 \text{ г/см}^3$ . Уплотнение ионно-синтезированного нитрида кремния составило один из основных выводов уже неоднократно упомянутой работы [112].

Построив начальное распределение концентрации свободной примеси  $y_{\circ}(\xi)$ , распределение связанной примеси  $K_{\circ}(\xi)$  рассчитывалось по полуэмпирической формуле (2.6). Результат расчетов, т.е. начальное распределение примесных атомов, приведен на рис. 2.4., 2.5. (см. стр. 128) в виде (O) для свободной примеси и как сплошная кривая с нулевым номером; кроме того, как сплошная кривая с надписью  $C_{bnd}(x,0)$  на рис. 2.6., 2.7..

В последующих расчетах использовались следующие значения констант (данные по азоту см., например, [287]) :  $C_s = 5 \times 10^{15}$  см<sup>-3</sup>,  $C_{ph} = 5.3 \times 10^{22}$  см<sup>-3</sup>,  $D = 7 \times 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/сек (см. формулу (1.32)),  $C_{cr} = 7 \times 10^{20}$  см<sup>-3</sup> (о критической концентрации атомов реагента см. на стр. 113),  $\rho_0 = 5$  нм (см., например, электрон– микроскопические исследования [103]),  $\chi=0$  (предполагая диффузионный режим роста преципитатов  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в Si [153]).

Результаты расчетов совместно с экспериментальными данными (ВИМС) о, как пишут в англоязычной литературе, зарождающемся скрытом в *Si* слое новой фазы, приведены на рис. 2.4.–2.7.. Рассмотрим их по порядку.

На рис. 2.4.(а) показана трансформация при отжиге начального профиля (О) свободной примеси (растворенные в Si атомы азота), а на рис. (б) – изменение начального распределения (с нулевым номером) концентрации связанной примеси (атомы азота, вошедшие к фиксированному моменту отжига в состав преципитатов  $Si_3N_4$ ). Концентрация связанной примеси рассчитывалась по формуле (2.39). При этом, распределение концентрации свободной примеси (рис. 2.4.(a)) находилось по решению (2.41) при выполнении условия его применимости (2.45) и, затем, по решению (2.40') уравнения "стоковой" задачи (2.40). Как видно из верхнего рис.(а), наличие стока для атомов приводит к образованию и углублению со временем провала на начальном распределении свободной примеси. Отсутствие макродиффузии и наличие диффузии примеси только лишь в ближайшей окрестности преципитатов фазы, что составляет "стоковое" приближение задачи, приводит к независимому на каждой глубине мишени перераспределению атомов азота из свободного состояния в связанное. Визуально это выглядит как вертикальное "падение атомов" из верхнего профиля концентрации свободных атомов в нижний профиль концентрации связанных атомов без всякого перемешивания по глубине Si. Заметим, точное решение "стоковой" задачи достаточно хорошо описывает экспериментальные результаты (сравните кривую 4 с (●) и кривую 5 с (+)), но за более короткие интервалы отжига (кривая 4 соответствует 6 минутам отжига вместо натуральных 20 минут, а кривая 5 – 20 минутам вместо двух часов в эксперименте). Однако, это расхождение по длительности отжига можно частично устранить, положив  $\chi \neq 0$ , в частности, при  $\varkappa = 10$ нм/сек [153], т.е. предположив конечную величину скорости встраивания атомов азота в частицы нитрида кремния (см. стр.134). Физическое толкование такого



Рис. 2.4.: Экспериментальные данные (ВИМС) о распределении свободных (а) и связанных (б) атомов азота в Si пластинах, облученных ионами азота с дозой  $9.5 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/см<sup>2</sup> и энергией ускорения ионов 200 кэВ, до отжига (О) и после 20 минутного ( $\bullet$ ) и 2-х часового (+) отжига при 1200°С [102]. Сплошные линии – результат расчетов, проведенных в "стоковом" приближении и в предположении о диффузионном режиме роста включений фазы : кривая 0 – начальное условие для связанной примеси, кривая 1 – отжиг в течение 10 секунд, кривая 2 – 1 минута отжига, кривая 3 – 2 минуты, кривая 4 – 6 минут, кривая 5 – 20 минут и кривая 6 – 2 часа отжига.

предположения состоит в следующем. В только упомянутой работе [153] отмечено, что частицы  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> растут в диффузионном режиме ( $\varkappa \rightarrow \infty$ ,  $\chi = 0$ ), но рост частиц  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ограничен процессами на их поверхности (реакционный или, иначе, кинетический режим). Согласно исследованиям Belz [104] или Bussmann [154], в Si, облученном ионами азота, формируется смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ - модификаций Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а отсюда и отклонение от диффузионного режима роста преципитатов.

Более существенное обстоятельство, связанное с предположениями "стоковой" постановки задачи, состоит в том, что предсказываемое ее решением распределение связанной примеси на некотором времени отжига оказывается выше экспериментального. Например, кривая 6 на рис. 2.4.(б) совпадает вблизи максимума с начальным распределением свободной примеси (O). Результат этот очевиден, особенно после решения задачи, и является следствием пренебрежения макродиффузией примеси в "стоковой" постановке задачи о росте ансамбля частиц новой фазы – просто со временем на каждой фиксированной глубине матрицы *Si* вся примесь переходит из свободного состояния в связанное.

Перейдем к рис. 2.5., на котором приведены результаты расчетов, выполненных при тех же начальных условиях, но с учетом макродиффузии примеси. Сплошные линии на обоих графиках этого рисунка визуализируют результаты расчетов по приближенному решению (2.49), пунктирные линии – показывают результаты непосредственного численного решения уравнений "диффузионно-стоковой" задачи (2.34)– (2.36). Естественно, что распределение связанной примеси рассчитывалось по формуле (2.39) (или по формуле (2.119) приложения 2.6.3). Облегчая восприятие графической информации, результаты расчетов, соответствующие 20 минутам и 2 часам отжига, вынесены совместно с экспериментальными данными на отдельные рисунки 2.6. и 2.7..

Как видно из рис. 2.5.(а), после 20 минутного отжига (кривые 3 и с большими номерами) профили концентрации свободной примеси, рассчитанные по приближенному аналитическому решению задачи и численной схеме, значительно различаются в их центральной части – в области стока. Если приближенное решение показывает развитие провала на профиле свободной примеси, то непосредственное численное решение даже и не обозначает его. Напомним, что аналитическое решение "диффузионно-стоковой" задачи получено в предположении о доминирующей роли стока примеси и учете ее диффузии как поправки. Учет диффузии как поправки дает все же значительный эффект (сравните сплошные кривые на рис. 2.4.(а) и



Рис. 2.5.: Сравнение результатов расчетов профилей концентрации свободной (а) и связанной (б) примеси, проведенных по приближенному решению (2.49) (сплошные линии) "диффузионно-стоковой" задачи (2.34)-(2.36) с ее численным решением (пунктирные линии). Экспериментальные данные (О,●,+) те же, что и на рис. 2.4.. Кривая 0 – начальное условие для связанной примеси, кривая 1 (сплошная и пунктир) – отжиг в течение 1 минуты, кривая 2 (спл. и пункт.) – отжиг 10 минут, кривая 3 (спл. и пункт.) – 20 минут, кривая 4 (спл. и пункт.) – 30 минут, кривая 5 (спл. и пункт.) – 40 минут, кривая 6 (спл. и пункт.) – 50 минут, кривая 7 (спл. и пункт.) – 1 час, кривая 8 (спл. и пункт. на (а) и только спл. на (б)) – 2 часа отжига.

2.5.(a)) – провал на распределении концентрации примеси "заплывает" как ямка на песчанной отмели при набегании волны. Учет диффузии в полной мере (пунктирные кривые на рис. 2.5.(a)) ликвидируют провал и вовсе. Заметим, что при меньшей мощности распределенного стока провал на профиле концентрации свободной примеси наблюдается и в случае полновесного учета диффузии.

Следуя логике чисто "стоковой" постановке задачи (см. опять рис. 2.4.), чем глубже провал на профиле свободной примеси (рис.(а)), тем выше профили концентрации связанной примеси (рис.(б)). Однако, это не так при "включении" макродиффузии примеси. Как видно из рис. 2.5.(а,б) и рис. 2.6.(а,б), отсутствие провала на профиле свободной примеси не означает замедление роста преципитатов фазы. Более того, полновесный учет диффузии примеси в *Si* (на основе численной схемы) показывает более интенсивный рост фазы по сравнению с предсказанием приближенного аналитического решения "диффузионно-стоковой" задачи (диффузия – как поправка). Действительно, пунктирные линии на рис. 2.5.(а) провала не имеют, но они же на рис. 2.5.(б) проходят выше и несколько шире сплошных линий изображенных на том же рис. 2.5.(б) и рис. 2.6.(а,б). Но, существенное обстоятельство, – отмеченная закономерность справедлива где-то до 20 минут отжига, естественно при выбранных начальных условиях.

На рис. 2.7. показаны результаты, соответствующие 2-х часовому отжигу. Здесь уже полновесный учет диффузии предсказывает меньшую эффективность фазообразования по сравнению с учетом диффузии как поправки (сплошные кривые проходят выше пунктирных). Надо понимать, что диффузия обеспечивает не только доставку реагента к поверхности включений фазы, но и отвод атомов реагента из зоны реакции на периферию, что и снижает эффективность синтеза фазы. Сделаем здесь замечание, суть которого пригодится нам позже, об эффективности ионно-лучевого синтеза скрытого слоя нитрила кремния в кристалле Si. Эффективность синтеза мы здесь определим как отношение концентрации внедренных в Si примесных атомов к концентрации тех же атомов в составе включений новой фазы после проведения отжига. Согласно экспериментальным данным [102], в результате имплантации дозы  $9.5 imes 10^{17} \text{ N}^+/\mathrm{cm}^2$ , в Si до отжига оказывается  $\sim 9 imes 10^{17} N/\mathrm{cm}^2$  (вычисляем площадь под кривой, состоящей из (О), на рис. 2.4. или 2.5.). Как видно потери на распыление Si при облучении весьма малы и составляют по дозе всего  $5 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{сm}^2$ . После отжига в 20 минут и 2 часа количество атомов азота во включениях нитрида кремния составляет  $\sim 3.5 \times 10^{17}$  и  $\sim 4.7 \times 10^{17}$   $N/cm^2$ , соответственно (площади под



Рис. 2.6.: Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными [102] (см. кривую 3 на рис. 2.5., отжиг 20 минут). Сплошная линия – расчет по формуле (2.52) и (2.48), пунктир – численное решение уравнений (2.42)–(2.44) и (2.48).



Рис. 2.7.: Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными [102] (см. кривую 8 на рис. 2.5., отжиг 2 часа). Сплошная линия – расчет по формуле (2.52) и (2.48), пунктир – численное решение уравнений (2.42)–(2.44) и (2.48). Вертикальной стрелкой показан пик, именуемый обычно как "spike" (см. текст).

кривой (●) на рис. 2.6. и кривой из (+) на рис. 2.7.). Следовательно, эффективность синтеза составляет (4.7/9 ~ 0.53) ~53%. При этом, 39% атомов азота входят в состав частиц нитрида кремния уже после 20 минут отжига и только лишь дополнительные 14% – за последующие почти полтора часа.

Вернемся назад на стр.127 к обсуждению "стоковой" постановки задачи о росте системы частиц новой фазы в матрице Si. При рассмотрении рис. 2.4.(6) было установлено, что экспериментальные результаты, соответствующие 20 минутам ( $\bullet$ ) и 2-м часам (+) отжига, удовлетворительно описываются решением (2.41) уравнения "стоковой" задачи (2.40), но при ме́ньших временах : 6 и 20 минут, соответственно. Там же было сказано, что при скорости роста  $\varkappa = 10$  нм/сек и, как следствие,  $\chi \neq 0$ , длительности отжига в расчете приходят в лучшее соответствие с экспериментальными. Конечное значение величины скорости встраивания атомов азота в частицы нитрида кремния приводит к торможению роста частиц и, как следствие, к увеличению длительности отжига, необходимого для образования некоторого фиксированного количества новой фазы. Уточним еще раз, что в "стоковой" постановке задачи при торможении роста частиц фазы атомы свободной примеси никуда не могут уйти с данной глубины кристалла Si, только как перейти на этой же глубине из свободного состояния в связанное.

Как меняется скорость роста частиц фазы при замене  $\varkappa \to \infty$  ( $\chi=0$ ) на конечное значение скорости встраивания атомов реагента в эти частицы? Ответ на этот вопрос дает рис. 2.8., на котором приведена иллюстрация подобной замены. Расчет зависимости радиуса преципитатов нитрида кремния от времени отжига проведен по формуле (2.35) при начальных условиях, соответствующих экспериментам [102], которые мы уже не раз обсуждали, рассматривая рис. 2.4.–2.7.. Из рис. 2.8. видно, что кривые 2 и 3 принципиально одинаковы, т.е. можно сказать, что включения нитрида кремния растут почти в диффузионном режиме. Однако, кривая 1, отвечающая малой скорости встраивания атомов реагента ( $\varkappa= 0.01$  нм/сек) значительно разнится как с кривой 3, соотвествующей диффузионному режиму роста, так и с кривой 2 ( $\varkappa= 10$  нм/сек). Далее по тексту будет показано, что включения оксида кремния растут в облученном ионами кислорода *Si* согласно кривой 1.

Вычислив зависимость  $\gamma = \gamma(t)$ , попутно можно получить и закон изменения со временем отжига степени пересыщения Si примесными атомами вблизи поверхности преципитатов фазы  $(C_{sf})$  и, тем самым, выполнить ранее данное обещание (см. стр. 115 и в конце приложения 2.6.1) – показать, что  $C_{sf}$  может значительно



Рис. 2.8.: Зависимость величины радиуса преципитатов  $Si_3N_4$  в Si, облученном ионами азота (9.5 × 10<sup>17</sup> N<sup>+</sup>/см<sup>2</sup>, 200 кэВ [102]), от длительности отжига при 1200° С рассчитана по формуле (2.35) при трех значениях скорости встраивания атомов азота во включения  $Si_3N_4$ :  $\varkappa = 0.01$  нм/сек (кривая 1),  $\varkappa = 10$  нм/сек (кривая 2) и  $\varkappa \to \infty$ ,  $\chi=0$  (кривая 3). Для справки укажем : начальный размер преципитатов  $\rho_0 = 5$  нм, объемная плотность соответствует глубине x=0.36 мкм (см., например, рис. 2.4.)  $N \approx 6 \times 10^{14}$  см<sup>-3</sup>; среднее расстояние между центрами соседних включений  $\sim 120$  нм; среднее расстояние между поверхностями соседних включений уменьшалось по мере их роста от 110 до 20 нм.



Рис. 2.9.: Относительное пересыщение Si атомами азота на поверхности преципитатов фазы вычислено по формуле (2.56). Условия расчета см. в подписи к верхнему рисунку.

превышать значение, предсказываемое формулой Gibbs-Thomson. Действительно, подставляя производную (2.22') в левую часть равенства (2.22), получим простое соотношение

$$\frac{C_{sf}}{C_s} = 1 + \chi \frac{C(x,t)/C_s - 1}{(C_{ph} + \chi)/C_s - 1}$$
(2.56)

Рис. 2.9. иллюстрирует наско́лько большой может быть концентрация атомов реагента на поверхности частиц фазы в случае достехиометрических доз имплантации ионов в *Si* и как быстро это пересыщение рассасывается.

Прежде чем перейти к обсуждению в двух следующих разделах текущей главы соответственно двух следствий развитой модели, обратим еще раз внимание на рис. 2.6. и 2.7.. Описывая эксперименты Kilner et al [102], мы останавливали внимание на использовании авторами почти стехиометрической дозы внедряемых в Si ионов азота. Величина дозы приводила к нарушению условия взаимонезависимого роста включений нитрида кремния при отжиге Si, превышающем 20 минут по длительности. При отжиге до 20 минут модель хорошо описывала эксперимент (см. рис. 2.6.). При больших временах, модель, даже в приближении "диффузия – как поправка", предсказывает меньшую амплитуду профиля концентрации связанной примеси (см. рис. 2.7.) и не в состоянии дать объяснение появлению пика на более глубокой части профиля связанной примеси (см. стрелку на рис. 2.7.), именуемого в англоязычной литературе как spike (см., например, [104, 103, 105, 288] по азоту и [84, 81, 97] по кислороду). Отметим, что, согласно микроскопическим исследованиям (см., например, данные ПЭМ в [103, 105]), формирование этого пика обусловлено коалесценцией в ансамбле преципитатов фазы, происходящей на поздней стадии отжига. Поясним, поздняя стадия – понятие относительное, зависящее от дозы имплантации. Например, в работе [105] отмечается частичная коалесценция преципитатов Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в узкой области ионно-аморфизированного Si (вблизи проективного пробега ионов азота, имплантированных в дозе 10<sup>18</sup> N<sup>+</sup>/см<sup>2</sup> при энергии ускорения 150 кэВ) на временном интервале от 10 до 25 минут отжига при 1200°С и значительная коалесценция включений фазы в широкой области глубин к 1 часу отжига и более.

#### 2.1.4 Роль поверхности включений фаз оксида и нитрида кремния

Расчеты, проведенные по уравнениям развитой модели стадии отжига достехиометрического ионно–лучевого синтеза скрытого диэлектрического слоя в Si , позволяют сделать два интересных вывода об особенностях низкодозовых SIMOX и SIMNI процессов. Речь идет, во–первых, о давно экспериментально замеченном различии в кинетике сегрегации примеси в системах Si - O и Si - N и, во-вторых, о стратификации (расслоении) формируемого в приповерхностной области кристалла слоя новой фазы. В этом разделе мы рассмотрим причину, обуславливающую различие в кинетике отжига имплантационных Si - O и Si - N систем.

На рис. 2.8. приведены зависимости радиуса преципитатов фазы от времени, рассчитанные при трех различных значениях скорости встраивания атомов реагента в эти преципитаты. А именно, при  $\varkappa = 0.01$  нм/сек (кривая 1),  $\varkappa = 10$  нм/сек (кривая 2) и  $\varkappa \to \infty$  (кривая 3). Как уже сказано, последнее из значений соответствует диффузионному режиму роста частиц фазы. Значение  $\varkappa = 10$  нм/сек соответствует изотермической нитридизации порошка Si высокой чистоты от кислорода [153]. По какой причине выбрано третье значение  $\varkappa = 0.01$  нм/сек? Ответ прост – это значение, по порядку величины, соответствует скорости встраивания атомов кислорода в скрытый слой SiO<sub>2</sub>, возникающий при бомбардировке Si стехиометрической дозой ионов кислорода (более точное значение 0.05 нм/сек [89]). Уточним, какому из режимов роста – диффузионному, реакционному (кинетическому) или переходному между ними – отвечают эти два значения скорости  $\varkappa$ ? Ответим, оба значения соответствуют реакционному режиму, но  $\varkappa = 10$  нм/сек находится практически в переходной области. Покажем это, следуя обзору Jayanth и Nash [289] (раздел 6 "Туре of growth control").

Введем два характерных временных масштаба : время диффузии  $\tau_{diff}$  атома реагента в Si на расстояние, равное радиусу преципитата  $\rho$ , и время встраивания  $\tau_{inc}$ атома реагента в этот преципитат. Время диффузии оценим по известной формуле  $\tau_{diff} \sim \rho^2/D$ . Время встраивания определим как  $\tau_{inc} \sim \rho/\varkappa$ , исходя из формулы (2.19). Рассмотрим далее отношение этих двух времен

$$\tau^* \equiv \frac{\tau_{inc}}{\tau_{diff}} = \frac{D}{\varkappa \rho} \begin{cases} \ll 1, & \text{диффузионный режим,} \\ \gg 1, & \text{реакционный режим.} \end{cases}$$
(2.57)

При характерных значениях входящих параметров, во время отжига ( $T_{an} = 1200^{\circ}$  C) Si, облученного как ионами кислорода ( $D \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{cek}, \rho \sim 10^{-7} \text{ cm}, \varkappa \sim 10^{-9} \text{ cm/cek} \rightarrow \tau^* \sim 10^6$ ), так и ионами азота ( $D \sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{cek}, \rho \sim 10^{-7} \text{ cm}, \varkappa \sim 10^{-6} \text{ cm/cek} \rightarrow \tau^* \sim 10$ ), выполняется нижнее из неравенств (2.57). Однако, в случае отжига Si с кислородом неравенство ( $10^6 \gg 1$ ) куда как более сильное (к слову заметить, что это видно и из сравнения кривых 3 и 2, 3 и 1 на рис. 2.8.).

Сколь заметно различие в скоростях встраивания атомов в частицу фазы отразится на формировании зарождающегося слоя новой фазы? Для ответа на этот

вопрос произведен расчет концентрации связанной примеси по формуле (2.39) (и концентрации свободной примеси по формуле (2.49)). Контроль предсказаний приближенного решения (2.49) (дифффузия – как поправка) уравнений (2.34)-(2.36), осуществленный по численной схеме решения этих уравнений, дал положительный результат. В качестве объекта для сравнения были выбраны данные эксперимента Kovama [230], условия которого наилучшим образом подходят под предположения развитой модели. Действительно, в работе [230] в Si имплантировались ионы кислорода в столь малой дозе  $(5 \times 10^{14} \, {}^{18}O^+ / {
m cm}^2, \, 100 \, {
m ksB})$ , что провоцировало появление системы преципитатов, рост которых был действительно взаимонезависим при использованном краткосрочном отжиге (12 минут при 1100°С). Распределение кислорода в Si определялось методом ВИМС. Ясно, что столь малая доза имплантации требует высокой чувствительности прибора, которая была достигнута за счет использования стабильного изотопа кислорода (для справки укажем, что распространение изотопа <sup>18</sup>O составляет около 0.204%). Полученные экспериментальные профили приведены на рис. 2.10. в виде (+) и (О), соответственно до и после отжига. Экспериментальный профиль (+) послужил в расчетах начальным условием для свободной примеси. Распределение концентрации связанной примеси до отжига было построено в виде двугорбого профиля, исходя из известного (см., например. сборник под ред. Л.С.Смирнова [26]) немонотонного характера с несколькими пиками пространственного распределения центров нуклеации вторичных радиационных дефектов и новых фаз в ионно-облученном Si . Мы уже обсуждали этот вопрос на стр. 72 и, поэтому, здесь приведем лишь расположение пиков : (1) вплотную к поверхности, (2) 0.7-0.8 Rp, (3) Rp и (4) 1.5-2 Rp, где Rp - это средний проективный пробег ионов в Si. В отличие от стр. 72, мы не затрагиваем здесь т.н. Rp/2дефекты, т.к. рассматриваем обычный ("кэВ–ый") режим ускорения ионов. При малых дозах имплантации все перечисленные пики разделены долинами и, поэтому, индивидуальны; при бо́льших дозах – в эксперименте измеряется только их общая огибающая. Собственно, два наиболее известных пика, локализованных на глубине 0.8 Rp и Rp, изображены на рис. 2.10. как профиль типа "twinpeaks"  $C_{hnd}(0)$ . Суммарная концентрация связанного кислорода до отжига составляла не более 1% от его общего количества в кристалле. В расчетах использовались следующие константы [ 3, 287] :  $C_s=10^{17}\;O/{\rm cm^3},\,C_{ph}=4.66\,\times\,10^{22}\;{\rm cm^{-3}},$ коэффициент диффузии кислорода D вычислялся по формуле (1.28)), радиус преципитатов  $SiO_2$  полагался равным  $\rho_{\circ}$ = 2 нм (для малых доз ионов кислорода [134].



Рис. 2.10.: Сравнение теоретических (сплошная и пунктирная линии) и экспериментальных (ВИМС) [230] (+,O) профилей концентрации атомов кислорода в Si. Условия эксперимента :  $5 \times 10^{14} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ , 100 кэВ, профиль концентрации изображен как (+) и являлся в расчете начальным условием для свободной примеси; отжиг 12 минут при 1100°С (O, сплошная и пунктирная линии). Расчет проведен по формуле (2.39) (связанная примесь) и (2.49) (свободная примесь) : сплошная линия ( $\varkappa =$ 0.01 нм/сек), пунктир ( $\varkappa = 10$  нм/сек). Начальное распределение типа "twinpeaks" связанного кислорода  $C_{bnd}(0)$  построено посредством двукратного применения полуэмпирической формулы (2.6)(детали в тексте). На вставке приведены зависимости радиуса преципитатов от времени (см. рис. 2.8.), рассчитанные при вышеприведенных начальных условиях.

Первая серия расчетов, характерный результат которой показан на рис. 2.10. пунктирной линией, проведена при скорости встраивания атомов кислорода в частицы  $SiO_2$ , равной  $\varkappa = 10$  нм/сек (по анологии со встраиванием азота в нитрид кремния). Как видно, изначально двугорбый профиль связанной примеси превращается с отжигом в нормальный профиль с единственным максимумом, высота которого, между тем, оказывается больше экспериментального. Соображение простое – преципитаты SiO<sub>2</sub> в области среднего проективного пробега Rp ионов кислорода растут настолько интенсивно, что поглощают бо́льшую часть растворенного вокруг них кислорода, не давая атомам кислорода диффундировать к преципитатам, находящимся на глубине 0.8Rp (ближний к поверхности Si пик профиля  $C_{bnd}(0)$ ). В результате, долина между пиками начального распределения концентрации связанной примеси "заплывает" и один из пиков (более глубокий, над которым изначально выше концентрация свободного кислорода) значительно обгоняет в росте другого. Естественное предположение – затруднить рост преципитатов фазы, усиливая, тем самым, роль макродиффузионных процессов. Сплошная кривая соответствует расчету с  $\varkappa = 0.01$ нм/сек – стратифицированная структура сохраняется при отжиге. На вставке к рис. 2.10. показана динамика изменения радиуса преципитатов за первые 2 минуты отжига (рисунок аналогичен приведенному на стр.135 рис. 2.8., но соответствует гораздо меньшим концентрациям атомов реагента). Существенное ограничение скорости встраивания атомов кислорода в частицы SiO<sub>2</sub> позволило сделать диффузии свой вклад в процесс роста всего ансамбля преципитатов новой фазы.

Сопоставление кривых 1 и 2 (см. вставку к рис. 2.10.), а также сплошной и пунктирной линий на самом рисунке, дает объяснение давнему наблюдению, сформулированному в работе [102] как вывод 5, суть которого в том, что системы N - Si и O - Si одинаковы в плане сегрегации примесных атомов на включениях диэлектрической фазы, но кинетика сегрегации различна.

Последний вопрос, подлежащий обсуждению в этом разделе, состоит в возможной причине различия кинетики роста включений оксида и нитрида кремния в кристалле Si, облученном ускоренными ионами кислорода или азота, соответственно. Одна из причин, которую мы только и обсудим, очевидна – пересыщение кристалла Si радиационными дефектами и, в частности, собственными междоузельными атомами. Вовремя напомнить, что ранее (см. стр. 58) мы обсуждали модель роста частиц SiO<sub>2</sub> в Si, пересыщенном точечными дефектами, и даже проводили некоторые расчеты (см. рис. 1.9. на стр. 62), следуя авторам модели [161, 150]. Согласно этой модели (см. 1.9.), увеличение концентрации междоузельных атомов кремния вокруг частицы  $SiO_2$  существенно ослабляет поток атомов кислорода к этой частице и может блокировать фазообразование. Вместе с тем, было отмечено (см. стр. 63), что в случае ионной имплантации, когда Si пересыщен дефектами только в тонком слое (обычно менее микрона), пересыщение может быть значительно уменьшено за счет эффективного ухода междоузельных атомов кремния из области фазообразования в объем кристалла. Проиллюстрируем эффективность данного канала "разблокирования" роста включений  $SiO_2$  непосредственным расчетом, для чего представим сперва следующую физическую картину.

Пусть внутреннее окисление Si происходит по реакции (1.8) (см. стр. 50) при y=2, x=1; реакции, которой соответствуют меньшие значения упругих напряжений, развиваемых при окислении Si, за счет инжекции в матрицу Si одного междоузлия на каждую пару атомов кислорода (на каждую молекулу  $SiO_2$ ). В то же время, облученный ионами Si и так уже пересыщен собственными междоузельными атомами и инжекция дополнительных междоузлий может быть термодинамически (увеличение упругих напряжений) невыгода, т.е. реакция фазообразования может быть блокирована. Обозначим через  $C_I^{cr}$  концентрацию собственных междоузельных атомов в Si, при которой останавливается рост включений  $SiO_2$ . Эту критическую концентрацию оценим следующим образом [281]. Рассмотрим отношение энергии упругих напряжений  $\Delta G$  (см. 1.18), вызываемых относительным линейным несоответствием  $\delta$  (см. 1.20) сферического включения фазы каверне в матрице Si (в пересчете на молекулу фазы), к энергии связи в молекуле фазы  $\Delta H$ ; очевидно, что фаза будет расти, если выполняется неравенство

$$\Delta G / \Delta H \ll 1, \tag{2.58}$$

где

$$\Delta G = f \delta^2 \Omega_{SiO_2},\tag{1.18'}$$

$$\delta = (3k_BT/f\Omega_{SiO_2})\ln(C_I/C_I^{eq}) \tag{1.20'}$$

 $f = 6\mu/(1 + 4\mu/3K)$  (см. стр. 56). Заменяя неравенство 2.58 соответствующим равенством и обозначая  $C_I$  в (1.20') как  $C_I^{cr}$ , находим критическую концентрацию собственных междоузельных атомов в Si

$$C_I^{cr} = C_I^{eq} \exp\left[\frac{1}{3k_B T} (\Delta H f \Omega_{SiO_2})^{1/2}\right].$$
 (2.59)

Перераспределение собственных междоузельных атомов  $C_I$  в Si опишем уравнением

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} - \frac{1}{2}\omega \tag{2.60}$$

с начальным условием  $C_I(x,0) = C_I^{\circ}(x)$  (распределение атомов отдачи, появившихся при торможении ионов в Si, оценим по приближенным формулам [290]. Сток  $\omega$  для атомов кислорода, даваемый формулой (2.4), является источником междоузельных атомов кремния при отжиге, но с коэффициентом 1/2 по отношению к мощности стока для атомов кислорода, т.к. при образовании молекулы  $SiO_2$  (уходе на сток двух атомов кислорода) инжектируется один междоузельный атом кремния.

Уравнение (2.60) решалось численно, совместно с уравнениями (2.34)-(2.36) и (2.39) для атомов кислорода, имплантированных в Si с дозой  $5 \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{сm}^2$  и энергией 200 кэВ. В расчетах использовались следующие значения переменных :  $T_{an}$ = 1100°С,  $D_O = 10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}, \rho_{\circ} = 5 \text{ нм}, D_I$  и  $C_I^{eq}$  рассчитывались по первому (данные высокотемпературных измерений  $T_{an} > 700^{\circ} \text{C}$  коэффициента диффузии междоузельных атомов кремния в Si) и второму из соотношений (1.33), соответственно;  $\mu = 7$  $\times~10^{10}$ Па,  $K=3.5~\times~10^{10}$ Па,  $\Delta H=200$ кдж/моль = 2.1 эВ/молекулу,  $\Omega_{SiO_2}=4.6$ × 10<sup>-23</sup> см<sup>3</sup>. Вычисленное по формуле (2.59) значение критической концентрации оказалось равным  $C_I^{cr}(1100^{\circ}\text{C}) = 4.44 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Как видно из рис. 2.11., после 1 секунды отжига реальная концентрация собственных междоузельных атомов в Siуже значительно ниже критического значения, отвечающего блокировке роста включений SiO<sub>2</sub>. А за времена, меньшие секунды, только начался процесс вычищения диффузионных двориков вокруг преципитатов  $SiO_2$ . Междоузельные атомы кремния быстро уходят из тонкого облученного ионами кислорода слоя кристалла на фоне значительно медленнее диффундирующих атомов кислорода,  $D_O/D_I \sim 10^{-4}$ . В то же время, при температуре отжига  $T_{an} \lesssim 1000^{\circ} \mathrm{C}$  блокировка роста частиц  $SiO_2$  междоузельными атомами кремния – вполне реальный процесс. Возможно, что именно это обстоятельство определяет обычно меньший размер преципитатов SiO<sub>2</sub> по сравнению со включениями  $Si_3N_4$ , формирующимися в Si при сходных прочих условиях облучения кристаллов.

#### 2.1.5 Промежуточный слой фазы : пространственное положение

Обратимся к рис. 2.12., на котором приведены профили концентрации атомов азота в Si, облученном ускоренными ионами кислорода с дозой  $1.5 \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  (на рисунке не показаны) и азота  $4.5 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , а затем отожженном при 1200°С



Рис. 2.11.: Профили концентрации собственных междоузельных атомов кремния  $C_I$  до отжига (сплошная линия) и после отжига при 1100° С в течение 1 секунды (пунктир), рассчитанные по формуле (2.60). Начальное распределение междоузельных атомов (атомы отдачи) рассчитаны по приближенным формулам работы [290], исходя из следующих параметров облучения :  $5 \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{см}^2$ , 200 кэВ. Критическая концентрация собственных междоузельных атомов кремния  $C_I^{cr}$  (точечная линия) рассчитана по формуле (2.59).
в течение 2-х часов. Причем, энергия ускорения ионов кислорода во всех опытах была одинакова и равна 150 кэВ, а энергия ускорения ионов азота составляла 80 (а), 140 (б) и 180(в) кэВ. Более детально эти результаты мы обсудим в разделе о полиэнергетическом ионно-лучевом синтезе оксинитрида кремния. Здесь же обратим внимание на формирование пика на профилях концентрации атомов азота, находящегося между верхней границей структуры (граница Si с защитным окислом) и формируемым скрытым диэлектрическим слоем. Этот промежуточный пик обозначен на рисунках термином "hump" введенном впервые в англоязычной научной периодике (см., например, [97]) и общепринятом ныне. Согласно исследованиям [ 269, 224], пространственное положение промежуточного слоя преципитатов фазы различно, трудно предсказуемо и определяется всей совокупностью условий эксперимента. Это непосредственно видно из рис. 2.12. – промежуточного слоя фазы при некоторых условиях (график (а)) нет вовсе. Бесспорно, это лучший вариант для имплантационной КНИ технологии, т.к. слой "hump", появляясь, значительно ухудшает качество формируемых структур. Ответ на вопрос о возможной причине, определяющей пространственное положение промежуточного слоя преципитатов фазы, дали результаты компьютерных экспериментов, проведенных на основе уравнений развитой ранее лиффузионно-стоковой модели.

Рассмотрим обычные условия SIMNI процесса : имплантация ионов с дозой 7.5  $\times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/см<sup>2</sup> и энергией ускорения 200 кэВ. Профиль пробегов ионов в *Si* опишем обычно применяемым для этих целей распределением Пирсона (IV типа) (см., например, [177, 178] и ссылки в этих статьях). Распределение подобного рода показано на рис. 2.13.(а) в виде самой высокой кривой. Оно же являлось начальным условием (2.36) при решении уравнений (2.34)–(2.35) диффузионно–стокой задачи.

Как видно из рис. 2.13.(а), начальный профиль концентрации внедренной в Siпримеси расслаивается на два крыла, максимумы которых, обозначенные как  $G_s$ (surface) и  $G_b$  (bulk), разбегаются со временем отжига в разные стороны от начального положения пика распределения пробегов ионов. Напомним, что минимум ( $G_{min}$ ) на профиле свободной примеси образуется за счет перехода растворенных в Si примесных атомов в преципитаты новой фазы (профиль концентрации связанной примеси на рис. не показан). Из двух пиков,  $G_s$  и  $G_b$ , нас интересует приповерхностный пик  $G_s$ , отвечающий, по предположению, за формирование промежуточного слоя фазы "hump". Пик  $G_b$ , напротив, провоцирует формирование слоя фазы в области под скрытым диэлектриком формируемой КНИ структуры и рассматриваться далее



Рис. 2.12.: Данные ВИМС о распределении концентрации атомов азота после отжига Si (1200°С, 2 часа), облученного ионами кислорода (1.5 × 10<sup>17</sup> O<sup>+</sup>/см<sup>2</sup>, 150 кэВ) и ионами азота (4.5 × 10<sup>17</sup> N<sup>+</sup>/см<sup>2</sup>) с энергией ускорения 80 (а), 140 (б) и 180 (в) кэВ. Средние проективные пробеги ионов  $N^+$  и  $O^+$  обозначены как  $Rp_1$  и  $Rp_2$ , соответственно. Промежуточный слой преципитатов диэлектрической фазы помечен как "hump". Поверхность пластин Si была покрыта перед отжигом защитным слоем  $SiO_2$  (более подробно см. рис. 2.28. на стр. 179).



Рис. 2.13.: (а) Профили концентрации свободных (растворенных в Si) атомов азота после отжига различной длительности ( $10^{-3}\tau = 0, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$  чем больше длительность отжига, тем ниже соответствующая ему кривая) кристалла Si, облученного ионами азота ( $7.5 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , 200 кэВ). Два максимума на профилях обозначены через  $G_s$  и  $G_b$ , а минимум между ними – как  $G_{min}$ . (б) Эволюция ближнего к поверхности кристалла максимума  $G_s$  на бо́льших временах отжига ( $10^{-3}\tau = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 250$ ; реальное время отжига  $t \approx 10^{-2}\tau$ ; например,  $10^{-3}\tau = 250$  соответствует  $t \approx 2500$  сек). Положение промежуточного пика "hump" обозначено стрелкой с надписью  $G_{hump}$ , а на вставке показана динамика его пространственного перемещения при отжиге.

не будет (по поводу этого пика см., например, работу [105]). Приповерхностный пик  $G_s$  с началом отжига быстро уменьшается по амплитуде и смещается к поверхности структуры (см. девять верхних кривых на рис. 2.13.). Однако, после некоторого переходного периода, на временах  $10^{-3}\tau > 10$ , пик стабилизируется и дальнейшая его трансформация происходит крайне медленно (сравните две нижних кривых на рис. 2.13.(6), соответствующих временам отжига  $10^{-3}\tau = 10$  и 250; см., также, вставку к рисунку). Можно предположить, что на глубине стабилизации пика  $G_s$  и формируется промежуточный слой преципитатов фазы.

На основе описанного компьютерного эксперимента и аналогичных ему расчетов, проведенных при других дозах и энергиях имплантируемых ионов, можно составить следующее представление о пространственном положении промежуточного слоя преципитатов фазы. Во время имплантации ионов азота или кислорода в Si появляется система преципитатов новой фазы. Преципитаты, по крайней мере не растворяющиеся с началом отжига, находятся в тонком слое Si, вблизи проективного пробега ионов, образуя пространственно распределенный сток для примесных атомов, растворенных в матрице Si. Вокруг пространственно распределенного стока существует область некоторого размера, в которой воздействие стока на подвижные атомы примеси оказывается весьма существенным. Вне этой области сток слабо действует на перераспределение примеси. Указанную область можно назвать зоной влияния стока или корреляционной областью, а размер ее – корреляционной длиной. Тогда, внутри корреляционной области перераспределение примеси определяется в основном стоком, а вне ее – обычным лиффузионным "выравниванием" изначально пространственно неоднородного распределения примеси. Напомним, что сильное воздействие стока определяется значительным перепадом концентрации примеси в объеме Si и на поверхности любого из преципитатов новой фазы. Формирование промежуточного слоя включений фазы происходит на границе корреляционной области.

Размер корреляционной области, т.е.расстояние от среднего проективного пробега ионов (приблизительно середины основного скрытого слоя в Si) до положения промежуточного слоя (положения пика  $G_{hump}$  на рис. 2.13.(б)), можно оценить на основе приближенного решения (2.49) диффузионно-стоковой задачи (2.34)-(2.36). Для этого необходимо найти положение одного из экстремумов функции  $y(\xi, \tau)$ , описывающей распределение концентрации атомов свободной примеси. Полагая производную функции (2.49) равной нулю

$$0 = \frac{\partial y}{\partial \xi} = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi' \, y_{\circ}(\xi') \frac{\partial}{\partial \xi}(Ff)$$
(2.61)

и вычисляя производную от произведения Ff (см. (2.50) и (2.51))

$$\frac{\partial}{\partial\xi}(Ff) = Ff\left[-\frac{\xi - \xi'}{\tau} - \frac{\partial}{\partial\xi}\left(K_{\circ}(\xi)\int_{0}^{\tau} d\tau' \frac{\gamma}{1 + v_{ph}\chi_{\circ}/\gamma}\right)\right],$$
(2.62)

получаем выражение для корреляционной длины  $(\xi_p-\xi_h)$ 

$$1 - \frac{\xi_h}{\xi_p} = \frac{\tau}{\xi_p} \int_0^\tau d\tau' \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ K_{\circ}(\xi) \frac{\gamma}{1 + v_{ph} \chi_{\circ} / \gamma} \right].$$
(2.63)

Здесь использован тот факт, что пик функции  $y_{\circ}(\xi) \equiv y(\xi, \tau = 0)$  лежит на глубине среднего проективного пробега ионов Rp ( $\xi_p = Rp/\rho_{\circ}$ ). Координата промежуточного слоя обозначена через  $\xi_h$  (в единицах начального радиуса преципитатов новой фазы).

Результаты расчетов по формуле (2.63) приведены на рис. 2.14. и 2.15.. На первом из них приведена зависимость пространственного положения промежуточного слоя от начального размера преципитатов, т.е. от мощности стока (основного) для свободных атомов азота, т.к. мощность стока пропорциональна площади поверхности включений. При фиксированном интегральном количестве связанной примеси (ниже мы обсудим, выгодно ли фиксировать количество связанной примеси или же, напротив, лучше его уменьшать), чем мельче включения фазы, тем больше их суммарная поверхность. На рис. 2.14. показано, что с увеличением мощности стока (измельчение частиц при соответствующем увеличении их числа) промежуточный слой все дальше отталкивается к поверхности Si от области среднего проективного пробега ионов. И напротив, при максимальном размере  $\rho_{\circ} = 100$  Åпромежуточный слой практически не отделяется от основного скрытого диэлектрика формируемой КНИ структуры. Следовательно, с практической точки зрения наиболее выгодно уменьшать мощность стока. Сделать это можно, например, подращивая включения фазы перед началом высокотемпературной стадии отжига. Действительно, если сначала выдержать Si при более низкой, чем при обычно, температуре, то реализуются условия "стоковой" постановки задачи, когда примесь из ближайшего окружения каждого из преципитатов будет захвачена ими, а макродиффузия примеси будет незначительной. При повышении температуры Si и, соответственно, включении макродиффузии оставшейся примеси, мощность стока будет меньше и есть надежда, что промежуточный слой не образуется.



Рис. 2.14.: Пространственное положение промежуточного слоя преципитатов  $Si_3N_4$ в зависимости от длительности отжига, рассчитанное по формуле (2.63) при трех значениях начального радиуса преципитатов нитрида кремния, появляющихся в Siв результате облучения ионами азота в дозе  $7.5 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{сm}^2$  при энергии ускорения 200 кэВ. Правее графика приведено схематическое изображение распределения концентрации атомов азота в кремнии после отжига и показано направление падения ионов на поверхность кристалла при имплантации.  $\xi_p = Rp/\rho_0$ , где Rp – средний проективный пробег ионов; равенство  $\xi_h/\xi_p = 1$  соответствует приблизительно середине формируемого скрытого слоя  $Si_3N_4$ ;  $\xi_h = 0$  – лежит на поверхности Si.

Для проверки описанных соображений были выполнены следующие эксперименты. Пластины Si облучены ионами азота с дозами  $10^{17}$ ,  $5 \times 10^{17}$  и  $7.5 \times 10^{17}$  N<sup>+</sup>/см<sup>2</sup> при энергии ускорения ионов 150 кэВ. Известно [105], что ионы азота, внедренные в Si в этом диапазоне доз, провоцируют образование преципитатов  $Si_3N_4$  размером от 30 до 50 Å. Пусть при минимальной из доз радиус преципитатов равен 30 А. Далее, расчет по уравнениям диффузионно-стоковой модели показал, что после продолжительного, но низкотемпературного отжига (1000°С) преципитаты подрастают до 40 (1 час) и 50 Å (4 часа). Согласно результатам расчетов, в эксперименте облученные ионами азота образцы Si были отожженны в два приема с низкотемпературной (1000°C 1 4 часа) и высокотемпературной (1200°C 2 часа) стадиями (контрольный образец не подвергался низкотемпературной обработке). Окончательное распределение азота в образцах Si изучалось методом ВИМС, а морфология некоторых образцов – ПЭМ. Положение промежуточного пика на профилях ВИМС показано на рис. 2.15. различными значками : О – отжиг только при 1200°С ; 🗆 - отжиг 1 час при 1000°С, затем 2 часа выдержки при 1200°С; ⊽ - отжиг 4 час при 1000°С, затем 1200°С 2 часа. Как видно, чем крупнее преципитаты фазы до отжига (высокотемпературного для включения макродиффузии примеси), т.е. че м меньше мощность стока или, что то же самое, меньше его корреляционный радиус, тем ближе промежуточный слой к основному диэлектрическому слою формируемой КНИ структуры.

Необходимо отметить следующее важное обстоятельство. Из результатов, изображенных на рис. 2.15., был сделан несколько иной, но практически полезный вывод. Как видно из этого рисунка, чем меньше доза имплантируемых ионов, тем ближе вся кривая (см. сплошную линию с соответствующими значками) к краю основного скрытого слоя. Вывод состоит в том, что что дозу имплантации необходимо уменьшать с тем, чтобы не создавать плотного ансамбля преципитатов фазы вблизи проективного пробега ионов (см., например, какие огромные трудности вызвало формирование до  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> мелких (15Å) преципитатов в Si [134]. Пробный шар в уменьшении дозы имплантации был брошен в работах по циклическому варианту ионно–лучевого синтеза [234, 269], развит затем в работах по ионному синтезу скрытого слоя оксинитрида кремния (см. [121, 122], а также следующий раздел) и доводится до совершенства уже в настоящее время в ITOX процессе [237, 238, 278].



Рис. 2.15.: Пространственное положение промежуточного слоя фазы  $Si_3N_4$  в Si в зависимости от размера преципитатов  $Si_3N_4$  (в области среднего проективного пробега ионов азота) до отжига. Линии – результат расчетов по формуле (2.63), выполненных для различных доз имплантации ионов азота :  $10^{17}$  см<sup>-2</sup> (сплошная линия),  $5 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup> (пунктир),  $7.5 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup> (точечная линия). Энергия ускорения ионов 150 кэВ. Отжиг при 1200°С в течение 2–х часов. Различные значки ( $O,\Box,\nabla$ ) соответствуют экспериментальным данным (ВИМС), снятым с образцов Si, облученных ионами азота в указанных выше условиях. Отжиг в экспериментах : без предварительного отжига – радиус преципитатов  $Si_3N_4$  составил  $\rho_0$ = 30 Å(ПЭМ); 1000°С 1 час – радиус  $\rho_0$ = 40 Å, затем отжиг 1200°С 2 часа; 1000°С 4 час – радиус  $\rho_0$ = 50 Å, затем отжиг 1200°С 2 часа. На вставке приведен пример профиля ВИМС, пересчитанного в безразмерную концентрацию связанной примеси. (условия эксперимента показаны стрелкой.

### 2.2 Синтез тройной фазы оксинитрида кремния

Только как упомянули, а в первой главе рассмотрели обстоятельно, что ионнолучевой синтез скрытого слоя оксинитрида кремния в кристалле Si , т.н. SIMON (Separation by Implanted Oxygen and Nitrogen) процесс, имеет значительно более высокую эффективность по сравнению со стандартной SIMOX технологией. Повышение эффективности синтеза позволяет снизить дозу имплантируемых ионов и, тем самым, частично решить одну из основных проблем имплантационного способа формирования КНИ структур. К рассмотрению причин повышения эффективности процесса ионно–лучевого синтеза диэлектрической фазы при имплантации в Si ионов кислорода и азота мы непосредственно и переходим.

Предположим, что кремниевая пластина последовательно облучена достехиометрической дозой ионов двух сортов, в нашем случае ионами  $O^+$  и  $N^+$ . Вообще говоря, нет никаких однозначных свидетельств тому, что фаза с тройным химическим составом образуется в матрице Si сразу же на стадии внедрения ионов. Напротив, более вероятно образование бинарных фаз. Действительно, на практике бомбардировка Si ионами  $O^+$  и  $N^+$  обычно разделена временным интервалом, достаточным для релаксации даже достаточно долгих диффузионных процессов в атомарной подсистеме кристалла. Например, при бомбардировке Si первым типом ионов, скажем ионами  $O^+$ , преципитаты фазы  $SiO_2$  флуктуационным образом появляются на стадии облучения, а рост их подавлен ничтожно малой диффузионной подвижностью внедряемых в матрицу Si атомов кислорода, если только речь не идет о т.н. "горячей" имплантации, при которой температура мишени порядка 700-800°С. Внедрение частиц второго типа, ионов  $N^+$ , происходит опять же в Si матрицу, содержащую ничтожно малую объемную долю второй фазы. Поэтому, вполне естественно предположить, что внедрение ионов двух типов химически активных по отношению к Si элементов происходит независимым друг от друга образом. Предположение это может оказаться несправедливым только при внедрении молекулярных ионов, содержащих оба типа примесных атомов, как, например, при облучении Si ионами гемиоксида азота  $N_2O^+$  (см., например, [280]). В общем же случае, формирование тройной фазы происходит при отжиге облученных пластин, когда повышенная температура обеспечивает достаточную подвижность атомов *O* и *N* в матрице *Si* и они, подходя диффузионным образом к поверхности включений фаз  $SiO_2$  и  $Si_3N_4$ , вступают в химическое взаимодействие с атомами Si , чем и разращивают включения шаровым слоем оксинитрида кремния  $Si_x N_y O_z$  различного, в принципе, молекулярного состава.

Совершенно ясно, что при некотором пространственном разнесении распределений концентрации атомов *O* и *N* в матрице Si, тройная фаза может вовсе не появиться, т.к. атомы одного сорта не смогут достичь преципитатов фазы, содержащих в своем составе атомы другого сорта примеси. Исходя из этого соображения, введем параметр

$$\zeta = \frac{Rp_1 - Rp_2}{(\Delta Rp_1 + \Delta Rp_2)/2},$$
(2.64)

характеризующий взаимное пространственное (по глубине мишени x) расположение распределений концентрации  $C_1^0(x)$  и  $C_2^0(x)$  или для краткости  $C_i^0(x)$  (j = 1, 2) атомов свободной примеси двух типов (см. рис. 2.16.). В частности, равенство  $\zeta = 0$ означает совпадение профилей свободной примеси двух типов и совпадение распределений связанных примесей  $C_1^{bnd}(0)$  и  $C_2^{bnd}(0)$ , а  $\zeta = 1$  соответствует только лишь перекрытию "хвостов" профилей свободной примеси и касанию профилей связанной примеси. Переменные  $Rp_i$  и  $\Delta Rp_i$  обозначают, как и ранее, средний проективный пробег ионов *j*-го типа и дисперсию среднего проективного пробега, соответственно. Очевидно, что величина  $\zeta$  характеризует эффективность образования при отжиге тройной фазы, обусловленную различием энергий ускорения ионов разных сортов, коль скоро массы их весьма близки. Как сказано ранее, малая часть ионов *j*-го типа после термализации вступает в химическое взаимодействие с атомами Si и формирует преципитаты двух бинарных фаз, молекулярные формулы которых обозначим через  $M(P_1)_z$  и  $M(P_2)_y$ . Символами  $P_j$  (j = 1, 2) и M обозначены ионы (или атомы) *і*-ой примеси и матрицы, соответственно. Образование включений каждой из фаз локализовано в области максимума пробегов соответствующих ионов. Как и в случае внедрения одного типа ионов, малую часть примесных атомов, ушедших из раствора в частицы новой фазы, назовем связанной примесью,  $C_i^{bnd}(x,t=0)$ , в отличие от свободной,  $C_j(x,0) = C_j^{\circ} - C_j^{bnd}(x,0),$  – растворенной в Si к началу отжига t = 0 (см. рис. 2.16.). Таким образом, к началу отжига исследуемая система представляет собой ансамбль преципитатов двух химических фаз, немонотонно распределенных в матрице Si, неоднородно пересыщенной атомами двух типов примеси. Примесные атомы практически неподвижны в матрице и только с началом отжига способны диффузионным образом достичь поверхности преципитатов фаз, где, химически связавшись с атомами Si, обеспечить рост шарового слоя фазы, тройного химического состава. Существенно, что примесный атом каждого типа может быть поглощен преципитатом любой из двух фаз. То есть, включения бинарных



Рис. 2.16.: Распределение концентрации атомов азота  $C_1^{\circ}$  (кривая 1) и кислорода  $C_2^{\circ}$  (кривая 2) после имплантации  $4 \times 10^{16} O_2^+/\text{см}^2$  с энергией 300 кэВ и  $2 \times 10^{16} N_2^+/\text{см}^2$  с энергией 200 кэВ. Профили связанной примеси  $C_1^{bnd}$  (кривая 3) и  $C_2^{bnd}$  (кривая 4) рассчитаны по формуле (2.6').

фаз  $M(P_1)_z$  и  $M(P_2)_y$  играют роль затравок для роста тройной фазы, имеющей, в общем случае, две разные молекулярные формулы :  $M(P_1)_{z_1}(P_2)_{y_1}$  и  $M(P_1)_{z_2}(P_2)_{y_2}$  (см. рис. 2.17.). Каждый из преципитатов другой фазы в кремниевой матрице является стоком для примесных атомов. Эффективность стока описывается его мощностью. Мощность зависит от размера центра фазы, его окружения, а также от времени встраивания примесного атома в частицу фазы, которое, в свою очередь, зависит и от типа примеси, и от химической природы фазы. Ансамбль частиц фазы образует пространственно распределенный сток для примесных атомов. В рассмотренном нами в предыдущих разделах этой главы случае независимых элементарных стоков, мощность пространственно распределенного стока складывается из мощностей элементарных. Конкурирующий рост преципитатов двух разных фаз, каждая из которых, повторим, растет за счет поглощения атомов любого из двух типов примеси, может быть учтен в рамках более сложного, назовем его, двухчастичного приближения. В этом приближении элементарным независимым стоком является уже не отдельный преципитат, а пара преципитатов двух разных фаз. Соответственно, мощность распределенного стока равна сумме мощностей стоков таких пар.

### 2.2.1 "Диффузионно-альтернативно стоковая" модель

Запишем сказанное в виде уравнений. Начнем с уравнения диффузии примеси при отжиге Si , содержащего пространственно распределенные стоки

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + \omega_j \tag{2.65}$$

с начальными условиями

$$C_j(x,0) = C_j^0(x) - C_j^{bnd}(x,0) \equiv C_j(0), \qquad \rho_j(x,0) \equiv \rho_j(0).$$
(2.66)

Здесь x глубина по нормали от поверхности Si, t длительность отжига,  $C_j^{\circ}(x)$  распределение пробегов j-го типа ионов,  $C_j(x,t)$  распределение концентрации атомов j-го типа примеси, растворенных в матрице,  $C_j^{bnd}(x,t)$  распределение концентрации атомов j-го типа примеси, вошедших в состав частиц новой фазы,  $D_j$  эффективный коэффициент диффузии атомов j-го типа примеси в матрице Si,  $\rho_j$  радиус преципитатов фазы j-го типа. Мощность пространственно распределенного стока для j-го типа примеси,  $\omega_j$ , дается выражением (см. рис. 2.17., 2.18.)

$$\omega_j = -C_j^{ph} \sum_{i=1}^2 N_i(x) \frac{\partial}{\partial t} \Big[ (q_{ji} - \alpha_j) V_i \Big], \qquad (2.67)$$



Рис. 2.17.: Иллюстрация к конкурирующему росту частиц двух фаз с начальным химическим составом  $M(P_1)_z, M(P_2)_y$  и начальными радиусами  $\rho_1(t=0), \rho_2(t=0)$ . Атомы примеси *j*-го типа и атомы матрицы Si обозначены через  $P_j$  и M, соответственно.



Рис. 2.18.: Распределение концентрации примеси j-го типа  $C_j^{loc}$  вблизи поверхности преципитата фазы тройного химического состава радиуса  $\rho_j$ , находящегося на некоторой глубине от поверхности матрицы Si.  $C_j(\infty)$  – латеральная невозмущенная преципитатом фазы концентрация атомов свободной примеси j-го типа на глубине (от поверхности кристалла Si) нахождения этого преципитата.

где

$$\alpha_j = C_j^s / C_j^{ph}, \quad q_{ji} = C_{ji}^{comp} / C_j^{ph}, \quad V_i = (4\pi/3)\rho_j^3(x,t),$$
(2.68)

 $N_i$  – объемная плотность преципитатов *i*-го типа в Si,  $C_j^s$  – равновесная концентрация примесных атомов *j*-го типа в Si при температуре отжига,  $C_j^{ph}$  – стехиометрическая концентрация атомов *j*-го типа в частицах бинарной по химическому составу фазы *j*-го типа (например, это стехиометрическая концентрация атомов  $P_1$  в фазе с молекулярной формулой  $M(P_1)_z$ ), и ,наконец,  $C_{ji}^{comp}$  обозначает концентрацию атомов *j*-ой примеси в преципитате фазы *i*-го типа (*j*, *i* = 1, 2).

При выводе закона роста частицы фазы *j*-го типа, необходимо учесть наличие двух потоков примесных атомов, падающих на ее поверхность(см. рис. 2.17.). Как и ранее, (i) преципитаты неподвижны в матрице *Si*, имеют сферическую форму с одинаковым начальным радиусом (в пределах каждого типа фазы), а последующий их рост – стационарен; (ii) из всех появившихся при облучении, рассматриваем только способные к росту включения, полагая, что прочие растворились к моменту выхода температуры кристалла на характерный для отжига уровень.

Учитывая сказанное, баланс масс на поверхности преципитата новой фазы имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Phi_j V_j) = -\sum_{i=1}^2 \int_{S_j} (\overline{J}_i \overline{n}_j) d\overline{S}_j, \qquad (2.69)$$

Здесь поток атомов *i*-го типа примеси, падающий на поверхность частицы фазы *j*го типа, обозначен как  $\overline{J}_i$ ;  $\overline{n}_j$  это внешняя нормаль к поверхности частицы фазы,  $\Phi_j = \sum_{i=1}^2 C_i^{ph}(q_{ji} - \alpha_i), S_j = 4\pi \rho_j^2, (j, i = 1, 2)$ . Как видно из баланса масс, в двухчастичном приближении поток атомов на поверхность включения новой фазы теряет свойственную ему в одночастичном приближении сферическую симметрию. Чтобы выписать выражение для потока  $\overline{J}_i$ , определим сначала локальную концентрацию *j*-ой примеси,  $C_j^{loc}$ , вокруг включения фазы *j*-го типа, учитывая влияние соседнего преципитата *i*-й фазы. Эта локальная концентрация дается стационарным уравнением диффузии, записанным относительно новых переменных

$$U_j(r) = C_j(r \to \infty) - C_j^{loc}(r), \qquad U_{ji}(r) = C_j(r \to \infty) - C_{ji},$$
 (2.70)

в сферической системе координат, привязанной к центру преципитата фазы

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)U_j = 0 \tag{2.71}$$

Граничные условия имеют вид

$$U_j(r \to \infty) = 0, \quad U_j(r = \rho_1) = U_{j1}, \quad U_j(r = \rho_2) = U_{j2}.$$
 (2.72)

Во введенных новых переменных использованы следующие обозначения :  $C_{ji}$  – концентрация *j*-й примеси на поверхности частицы фазы *i*-го типа,  $C_j(r \to \infty)$  – латеральная невозмущенная включениями фазы концентрация примеси *j*-го типа на глубине *x* от поверхности *Si* (см. рис. 2.18.). В уравнении диффузии (2.71) она является константой. Разрешая это уравнение относительно концентрации  $U_j$  и вычисляя затем нормальную составляющую потока ( $\overline{J}_i \overline{n}_j$ ) примесных атомов, уравнение баланса масс на поверхности включения фазы, вычисленное в предположении, что среднее расстояние  $\ell$  между преципитатами двух фаз в паре много больше их радиусов,  $\ell \gg \rho_1, \rho_2$ , принимает вид (см. Приложение 2.6.4)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Phi_j V_j) = 4\pi\rho_j \left(1 + \frac{\rho_1 \rho_2}{\ell^2}\right) \sum_{i=1}^2 D_i \left(U_{ij} - \frac{\rho_{3-j}}{\ell} U_{i,3-j}\right),\tag{2.73}$$

Заметим, что в выведенном уравнении концентрация *j*-й примеси на поверхности преципитата *i*-го типа,  $C_{ji}$ , не равна концентрации растворимости  $C_j^s$  этой примеси в матрице Si, а должна быть определена независимым способом.

Для вычисления поверхностной концентрации  $C_{ji}$ , а, следовательно и величины  $U_{ji}$  (см. (2.72)), рассмотрим рост центров новой фазы, как и в случае бинарного химического соединения (стр.116), с точки зрения кинетики гетерогенных процессов. Пусть, как и ранее, химическое взаимодействие примесных атомов с атомами Si на поверхности включений фазы описывается реакциями первого порядка. Тогда, по аналогии с уравнением (2.18) запишем соотношение вида

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = \sum_{i=1}^2 \frac{\partial n_{ji}}{\partial t} = \sum_{i=1}^2 \varkappa_{ji} (C_{ji} - C_j^s) S_i, \qquad (2.74)$$

Здесь, количество атомов  $P_j$ , приходящихся на частицу фазы *i*-го типа с радиусом  $\rho_i$ , обозначено через  $n_{ji}$ , и, следовательно, количество этих же атомов на пару преципитатов двух разных фаз равно  $n_j = n_{j1} + n_{j2}$ ;  $\varkappa_{ji}$  скорость роста *j*-го преципитата за счет поглощения атомов *i*-й примеси. Система следующих соотношений позволяет перейти в уравнении (2.74) от числа связанных атомов  $n_j$  к радиусам  $\rho_j$  преципитатов фаз

$$\rho_{1}^{3} \ge n_{11}r_{imp_{1}}^{3} + n_{21}r_{imp_{2}}^{3} + n_{m_{1}}r_{m}^{3}, 
\rho_{2}^{3} \ge n_{12}r_{imp_{1}}^{3} + n_{22}r_{imp_{2}}^{3} + n_{m_{2}}r_{m}^{3}, 
n_{11} + n_{12} = n_{1}, \quad n_{21} + n_{22} = n_{2}, 
n_{11} = z_{1}n_{m_{1}}, \quad n_{12} = z_{2}n_{m_{2}}, 
n_{21} = y_{1}n_{m_{1}}, \quad n_{22} = y_{2}n_{m_{2}}.$$
(2.75)

Здесь,  $r_{imp_j}$  радиус примесных атомов  $P_j$ , а  $n_{m_j}$  это концентрация атомов матрицы, радиус которых обозначен через  $r_m$ , в преципитате фазы j-го типа. Геометрический смысл первых двух неравенств в (2.75) очевиден. Остальные шесть равенств следуют из молекулярных формул  $M(P_1)_{z_1}(P_2)_{y_1}$  и  $M(P_1)_{z_2}(P_2)_{y_2}$  растущей тройной фазы. Подстановка соотношений (2.75) в равенство (2.74) приводит к уравнению для искомой поверхностной концентрации  $C_{ji}$  (заменяя два неравенства в (2.75) на соответствующие равенства)

$$\sum_{i=1}^{2} \left[ \frac{1}{V_m} \frac{\partial}{\partial t} (a_{ji} V_i) - \varkappa_{ji} (C_{ji} - C_j^s) S_i \right] = 0.$$
(2.76)

где  $V_m = (4\pi/3)r_m^3$ , а коэффициенты  $a_{ji}$  даются следующими выражениями

$$a_{ji} = P_i^j \left( 1 + \sum_{k=1}^2 P_{3-i}^k \delta_k \right) \middle/ \left( 1 + \sum_{i,j=1}^2 P_i^j \delta_j \right)$$
(2.77)

 $P_i^1 = z_i, P_i^2 = y_i,$ и  $\delta_j = (r_{imp_j}/r_m)^3$ . Заметим, что коэффициенты  $a_{ji}$  связаны с переменной  $q_{ji}$ , которая имеет физический смысл доли двух начальных бинарных фаз в тройном химическом соединении (см. Приложение 2.6.5).

Теперь мы можем выписать уравнения диффузии примесных атомов в матрице, содержащей два типа стоков, взаимодействующих между собой посредством поля концентрации окружающей их примеси. Для этого, сначала введем безразмерные переменные

$$\xi = \frac{x}{\rho_1(0) + \rho_2(0)}, \ \tau = \frac{D_1 + D_2}{\rho_1^2(0) + \rho_2^2(0)} t, \ \gamma_j = \frac{\rho_j(\xi, \tau)}{\rho_j(\tau = 0)}, \ y_j(\xi, \tau) = \frac{C_j - C_j^s}{C_1^{ph} + C_2^{ph}}.$$
 (2.78)

В этих переменных, уравнения (2.65) и (2.67) принимают вид

$$\frac{\partial y_{j}}{\partial \tau} = \frac{1}{1 + D_{3-j,j}} \frac{1 + \rho_{21}^{2}}{(1 + \rho_{21})^{2}} \frac{\partial^{2} y_{j}}{\partial \xi^{2}} - \frac{1}{1 + C_{3-j,j}^{ph}} \sum_{i=1}^{2} K_{i}(0) \frac{\partial}{\partial \tau} \left[ (q_{ji} - \alpha_{j})\gamma_{i}^{3} \right],$$

$$\frac{1 + D_{3-i,i}}{(1 + \rho_{3-i,i})^{2}} \frac{\partial}{\partial \tau} \left[ \gamma_{i}^{3} \sum_{j=1}^{2} \frac{q_{ji} - \alpha_{j}}{1 + C_{3-j,j}^{ph}} \right]$$

$$= 3\gamma_{i} \left( 1 + \frac{\rho_{1}(0)\rho_{2}(0)}{\ell^{2}} \gamma_{1}\gamma_{2} \right) \sum_{j=1}^{2} D_{ji} \left( \hat{U}_{ji} - \frac{\rho_{3-i}(0)}{\ell} \gamma_{3-i} \hat{U}_{j,3-i} \right),$$

$$\hat{U}_{ji} = y_{j} - K_{m} \chi_{ji} \frac{\partial}{\partial \tau} (a_{ji}\gamma_{i}).$$

$$(2.79)$$

Здесь также использованы следующие обозначения

$$1/K_m = V_m(C_1^{ph} + C_2^{ph}), \qquad \chi_{ji} = \frac{D_1}{\varkappa_{ji}\rho_1(0)} \frac{1 + D_{21}}{\rho_{1i} + \rho_{21}\rho_{2i}}, \quad \hat{U}_{ji} = \frac{U_{ji}}{C_1^{ph} + C_2^{ph}}, \quad (2.80)$$

$$\rho_{ji} = \rho_j(0) / \rho_i(0), \ C_{ji}^{ph} = C_j^{ph} / C_i^{ph}, \ D_{ji} = D_j / D_i, \ K_i(0) = C_i^{bnd}(0) / C_i^{ph}.$$
(2.81)

Коэффициенты *а*<sub>*ji*</sub> даются формулами (см. Приложение 2.6.5)

$$a_{ji} = \varphi_{ji}^{-1} q_{ji} P^{j} \left( 1 + \sum_{k=1}^{2} \varphi_{k,3-i}^{-1} q_{k,3-i} P^{k} \delta_{k} \right) / \left( 1 + \sum_{i,j=1}^{2} \varphi_{ji}^{-1} q_{ji} P^{j} \delta_{j} \right),$$
(2.82)

если тройная фаза  $M(P_1)_{z_1}(P_2)_{y_1}$  и  $M(P_1)_{z_2}(P_2)_{y_2}$  растет на затравках в виде бинарных фаз  $M(P_1)_z$  и  $M(P_2)_y$ , соответственно. Здесь  $P^1 = z$  and  $P^2 = y$ . Однако, если центры тройной фазы появляются уже на стадии ионной имплантации, то эти коэффициенты необходимо вычислять иначе

$$a_{ji} = q_{ji} C_j^{ph} \Omega_i \bigg( 1 + \sum_{k=1}^2 q_{k,3-i} C_k^{ph} \Omega_{3-i} \delta_k \bigg) \bigg/ \bigg( 1 + \sum_{i,j=1}^2 q_{ji} C_j^{ph} \Omega_i \delta_j \bigg),$$
(2.83)

Здесь через  $\Omega_i$  обозначен молекулярный объем i-й фазы.

Начальные условия (2.66) преобразуются к виду

$$y_j(\xi, \tau = 0) = y_j(0), \quad \gamma_j(\tau = 0) = 1.$$
 (2.84)

Для замыкания системы уравнений (2.79) используем соотношения (2.130) и (2.131), полученные в Приложении 2.6.5 для переменной  $q_{ji}$ 

$$q_{ji} = \begin{cases} \varphi_{ji} \left( P_i^j / P^j \right), & \text{соответствует уравнению (2.82) для коэффициентов } a_{ji}, \\ P_i^j / \left( C_j^{ph} \Omega_i \right), & \text{см. уравнение (2.83).} \end{cases}$$
(2.85)

Оставшиеся коэффициенты  $P_i^j$  (т.е.  $z_1, z_2, y_1, y_2$ ) и  $P^j$  (т.е. z, y) должны быть определены независимым образом. Например, можно положить их равными величинам

z = 4/3 (исходя из молекулярной формулы  $Si_3N_4$ ), y = 2 ( $SiO_2$ ),  $z_1 = z_2 = 1$  and  $y_1 = y_2 = 1/2$  (исходя из молекулярной формулы наиболее стабильного состава оксинитрида кремния  $Si_2N_2O$ , плотность которого равна  $\rho = 2.77$  г/см<sup>3</sup>; для справки укажем другой стабильный состав  $Si_2NO$  с большей плотностью  $\rho = 2.87$  г/см<sup>3</sup> [ 152]).

Как и уравнение (2.34), выведенное уравнение (2.79) позволяет рассчитать концентрацию свободной примеси, тогда как для сопоставления теории и эксперимента необходимо рассчитать профиль связанной примеси  $C_j^{bnd}(x,t)$ . Опять же как и в случае роста преципитатов бинарной фазы, расчет проводим в предположении, что центры фазы являются единственными стоками для примесных атомов (либо их мощность существенно превышает мощность всех других неучтенных стоков)

$$\frac{\partial C_j^{bnd}}{\partial t} = -\omega_i \tag{2.86}$$

Начальное условие для связанной примеси имеет вид  $C_j^{bnd}(x,0) = C_j^{bnd}(0)$ . Однако, комбинация очевидного равенства

$$C_j^{bnd} - C_j^{bnd}(0) = \sum_{i=1}^2 N_i n_{ji}$$
(2.87)

с уравнениями (2.74) и (2.76) приводит к более простому соотношению

$$C_{j}^{bnd} - C_{j}^{bnd}(0) = \frac{4\pi}{3V_{m}} \sum_{i=1}^{2} N_{i} \int_{0}^{t} dt' \frac{\partial}{\partial t'} \left(\rho_{i}^{3} a_{ji}\right), \qquad (2.88)$$

в котором можно вычислить интеграл по времени, полагая, что переменная  $a_{ji}$  слабо меняется со временем отжига (см. Приложение 2.6.5). Вынося  $a_{ji}$  из–под интеграла в (2.88), т.е предполагая постоянными стехиометрические коэффициенты в молекулярной формуле растущей фазы, затем вычисляя интеграл и переходя к безразмерным переменным, получим окончательную формулу для расчета концентрации связанной примеси

$$K_j(\xi,\tau) - K_j(0) = K_m \left( 1 + C_{3-j,j}^{ph} \right) \sum_{i=1}^2 a_{ji} K_i(0) \left( \gamma_i^3 - 1 \right).$$
(2.89)

## 2.2.2 Приближение доминирующего стока. "Альтернативно-стоковая" модель

По аналогии с рассмотренным ранее "стоковым" приближением в задаче о взаимонезависимом росте преципитатов бинарной фазы при отжиге облученного ионами кислорода или азота Si , рассмотрим в данном разделе конкурирующий рост преципитатов в отсутствие макродиффузионного перераспределения атомов реагентов.

Преобразуем второе уравнение (баланс масс) из системы (2.79) к виду

$$[A(\xi)\gamma_i + B(\xi)]\frac{\partial\gamma_i}{\partial\tau} = C(\tau)\left(1 - \frac{\rho_{3-i}(0)}{\ell}\gamma_{3-i}\right) + \frac{1}{2}B(\xi)\frac{\rho_{3-i}(0)}{\ell}\frac{\partial\gamma_{3-i}^2}{\partial\tau}.$$
 (2.90)

Здесь введены следующие обозначения

$$A(\xi) = \frac{1 + D_{3-i,i}}{1 + \rho_{3-i,i}^2} \sum_{j=1}^2 \frac{q_{ji} - \alpha_j}{1 + C_{3-j,j}^{ph}},$$
  

$$B(\xi) = K_m \sum_{j=1}^2 D_{ji} \chi_{j,3-i} a_{j,3-i}, \quad C(\tau) = \sum_{j=1}^2 D_{ji} y_j(\tau).$$
(2.91)

Упростим правую часть полученного уравнения (2.90). Во-первых, в первом слагаемом удержим только первый сомножитель, т.к.  $\rho(0)\gamma/\ell \sim \rho(0)\gamma N^{-1/3} \gg 1$ . Вовторых, вычислим приближенно производную во втором слагаемом, замечая, что это слагаемое является поправкой. Приближение при вычислении производной состоит в том, что на малых временах отжига распределение концентрации свободной примеси мало отличается от ее начального распределения. Тогда, выражение для квадрата радиуса преципитата упрощается (см. уравнение (2.35), интеграл в правой части которого аппроксимируется произведением  $y(\xi, \tau)\tau$ )

$$\gamma_{3-i}^2 = 1 + 2\mathcal{L}\tau, \tag{2.92}$$

$$\mathcal{L} = \frac{1}{1 + D_{i,3-i}} \left( C_{1,3-i}^{ph} + C_{2,3-i}^{ph} \right) y_{3-i}(0)$$
(2.93)

Вычисляя производную от (2.92) по времени  $\tau$  и подставляя ее значение в (2.90), придем к приближенному уравнению для радиуса преципитата

$$[A(\xi)\gamma_i + B(\xi)]\frac{\partial\gamma_i}{\partial\tau} = C(\tau) + F(\xi)$$
(2.94)

где  $F(\xi) = \mathcal{L}B(\xi)\rho_{3-i}(0)/\ell$ . Решение этого уравнения запишем в виде

$$\gamma_i = 1 + \frac{1}{A+B} \int_0^\tau d\tau' (C+F).$$
 (2.95)

Окончательно, отбрасывая диффузионный член в первом уравнении из системы (2.79), выпишем решение "альтернативно-стоковой" задачи

$$y_{j} = y_{j}(0) - \frac{1}{1 + C_{3-j,j}^{ph}} \sum_{i=1}^{2} (q_{ji} - \alpha_{j}) K_{i}(0) (\gamma_{i}^{3} - 1),$$
  

$$\gamma_{i} = 1 + \left[ F(\xi)\tau + \int_{0}^{\tau} d\tau' C(\tau') \right] / \left[ A(\xi) + \frac{1 + D_{3-i,i}}{1 + \rho_{3-i,i}^{2}} B(\xi) \right]$$
(2.96)

#### 2.2.3 Сравнение с экспериментом. Синтез оксинитрида кремния

Проведем сравнение предсказаний развитой "диффузионно–альтернативно стокой" модели с данными экспериментального исследования ионно–лучевого синтеза скрытого слоя оксинитрида кремния в Si [121]. В этой работе методом спектроскопии Оже электронов исследовано перераспределение атомов кислорода и азота в образцах Si, облученных ускоренными ионами указанных элементов и отожженных в течение 1 часа при 1200°С в инертной атмосфере. Бомбардировка Si ионами проводилась в следующем режиме. Молекулярные ионы кислорода имплантировали в дозе  $4 \times 10^{16} O_2^+/\text{см}^2$  при энергии ускорения 300 кэВ. Затем внедряли молекулярные ионы азота в дозе  $2 \times 10^{16} N_2^+/\text{см}^2$  при двух энергиях ускорения ионов 200 (одна серия образцов) и 250 кэВ (другая серия).

Сравним Оже-спектры из работы [121] с результатами расчетов по формулам (2.79), (2.89), выполненных по численным схемам, аналогичным описанным в Приложении 2.6.3. В одном из случаев (энергия имплантации 250 кэВ) расчет проводился по аналитическому решению (2.96) "альтернативно-стоковой" задачи. В расчетах использовались следующие численные константы (для данных без ссылок см., например, [276, 280]) :  $C_1^s = 5 \times 10^{15}$  см<sup>-3</sup>,  $C_2^s = 5 \times 10^{18}$  см<sup>-3</sup>,  $C_1^{ph} = 5.3 \times 10^{22}$  см<sup>-3</sup>,  $C_2^{ph} = 4.66 \times 10^{22}$  см<sup>-3</sup>,  $\rho_1(0) = \rho_2(0) = 5$  нм [233, 291]  $P^1 \equiv z = 4/3$  ( $Si_3N_4$ ),  $P^2 \equiv y = 2$  ( $SiO_2$ ),  $P_1^1 = P_2^1 = 1$ ,  $P_1^2 = P_2^2 = 1/2$  ( $Si_xN_yO_z$ ),  $r_m = 1.17$  Å,  $r_{imp_1} = 0.7$  Å,  $r_{imp_2} = 0.66$  Å(тетрагональные ковалентные радиусы см. [273]),  $\Omega_1 = 7.3 \times 10^{-23}$  см<sup>3</sup> [112],  $\Omega_2 = 4.4 \times 10^{-23}$  см<sup>3</sup> [89]. Коэффициенты диффузии атомов азота (j=1) и кислорода (j=2) рассчитывались по формулам (1.32) и (1.28) (средняя из формул), соответственно. В частности, при  $T_{an} = 1200^{\circ}$ С эти коэффициенты равны  $D_1 = 7 \times 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/сек,  $D_2 = 4.7 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/сек.

Данные Оже спектроскопии, снятые с неотожженых образцов, использовались в расчетах как начальное условие для свободной примеси  $C_j(0)$ , или  $y_j(0)$  в безразмерной записи (см. кривые 1 и 2 на рис. 2.16.). Начальные профили связанной примеси  $C_j^{bnd}(0)$ , или  $K_j(0)$  в безразмерной форме (см. кривые 3 и 4 на рис. 2.16.), строились на основе распределений концентрации свободной примеси, согласно обобщенной форме полуэмпирической формулы (2.6) гетерогенного процесса формирования включений новой фазы при ионной имплантации в твердое тело

$$K_{j}(0) = k_{j}^{n} k_{j}^{r} \beta_{j}(0), \qquad (2.6')$$

в которой  $k_j^n$  является некоторой константой, а  $k_j^r$  это константа скорости роста

преципитатов фазы *j*-го типа, равная

$$k_{j}^{r} = \begin{cases} \left(C_{j}^{\circ} - C_{j}^{cr}\right) / \left(C_{j}^{ph} - C_{j}^{cr}\right) \cong y_{j}(0) - y_{j}^{cr}, & \text{если } C_{j}^{\circ} > C_{j}^{cr};, \\ 0, & \text{если иначе.} \end{cases}$$
(2.97)

Переменная  $C_j^{cr}$ , как и ее предтеча  $C_{cr}$  появившаяся на стр. 112-113, обозначает минимальную концентрацию атомовj-го типа, при которой флуктуационным образом на стадии ионной бомбардировки возникают преципитаты фазы j-го типа, не растворяющиеся в дальнейшем при повышении температуры Si до характерной для отжига. Заметим, что определение константы скорости роста преципитатов фазы  $k_j^r$  во время ионной имплантации по физическому смыслу схоже с принятым упрощением о первом порядке химических реакций между примесными атомами и атомами матрицы Si на поверхностях преципитатов новой фазы при отжиге : константа скорости роста фазы  $k_j^r$  равна отношению концентрации примеси j-го типа, которая может перейти в новую фазу  $C_j^o - C_j^{cr}$  к максимально возможному количеству примесных атомов, способных к такому переходу  $C_j^{ph} - C_j^{cr}$ . Повторим численные значения параметров  $k_j^n$  и  $C_j^{cr} : k_1^n = 0.001$ ,  $k_2^n = 0.01$  и  $C_1^{cr} = 7 \times 10^{20} N/cm^3$ ,  $C_2^{cr} = 2 \times 10^{20} O/cm^3$  [281, 276, 283].

Объемная плотность преципитатов фаз  $Si_3N_4$  и  $SiO_2$  определялась по формуле (обсуждение см. на стр. 113)

$$N_j = \frac{C_j^{bnd}(0)}{(4/3)\pi\rho_j^3(0)}.$$

Расстояние  $\ell$  между преципитатами в паре предполагалось равным  $\ell \cong (N_1 + N_2)^{-1/3}$ в области пространственного перекрытия распределений концентрации связанной примеси  $N_1$  и  $N_2$  и равным  $\ell \cong |Rp_1 - Rp_2|$  в той области Si, в которой распределения не перекрываются  $N_j \neq 0$ , но  $N_{3-j} = 0$ , (j=1,2).

Последние, но весьма важные для дальнейшего изложения параметры, это скорости встраивания примесных атомов в преципитаты фаз при отжиге  $\varkappa_{ij}$ . Величины двух из них, а именно, скорость встраивания атомов N в частицы  $Si_3N_4$  и скорость встраивания атомов кислорода во включения  $SiO_2$ , известны из литературы  $\varkappa_{11}$ = 10 нм/сек [153] и  $\varkappa_{22}$  = 0.05 нм/сек [89]. Перекрестные скорости встраивания  $\varkappa_{j\neq i}$ , атомов азота в  $SiO_2$  и атомов кислорода в  $Si_3N_4$ , отыскать в литературе не удалось. Единственно, что известно [292, 293], так это то, что процессы термического окисления из газовой фазы нитрида кремния и нитрирования оксида кремния характеризуются примерно одинаковой скоростью. Кроме того, скорость окисления нитрида кремния ниже скорости роста его слоя на поверхности Si [292, 294]. Объединяя эти факты и неусматривая различий в росте слоя фазы на поверхности кристалла и частицы фазы в его объеме (здесь мы делаем только оценку скорости), для скорости встраивания  $\varkappa_{21}$  атомов кислорода в преципитаты  $Si_3N_4$  (естественно, что продуктом реакции является оксинитрид кремния), можно записать цепочку неравенств  $\varkappa_{12} < \varkappa_{21} < \varkappa_{11}$ .

В реальных расчетах были использованы следующие значения скоростей встраивания  $\varkappa_{ii}$ 

$$\varkappa_{11} = 10 \text{ hm/cek}, \qquad \varkappa_{22} = 0.05 \text{ hm/cek}$$

и следующие диапазоны возможных изменений скоростей  $\varkappa_{j\neq i}$ 

$$0.01 \leqslant \varkappa_{12} \leqslant 10 \text{ нм/сек}, \qquad \varkappa_{12} \leqslant \varkappa_{21} \leqslant \varkappa_{11}.$$

Прежде чем перейти к рассмотрению результатов расчетов по уравнениям (2.79), обсудим предложенные выше диапазоны изменения скорости встраивания атомов реагентов в преципитаты фаз с точки зрения двух возможных режимов роста преципитатов. Вернемся к обсуждению критерия режима роста (2.57) на стр. 137, а также к рис. 2.8. на стр. 135 (кроме того см. вставку к рис. 2.10. на стр. 139), на котором изображена динамика увеличения радиуса преципитатов фазы при отжиге, и уясним, что выбранные выше диапазоны возможного изменения перекрестных параметров  $\varkappa_{j\neq i}$  перекрывают область от реакционно– к диффузионно–ограниченному росту частиц фазы (более точно к диффузионно–переходному режиму, но мы условились ранее называть его просто диффузионным режимом).

И, два последних предваряющих замечания. Во-первых, как оговорено выше, в численных расчетах уравнений (2.79) и (2.89) имитировались условия экспериментов [121], в частности, две энергии ускорения ионов азота (200 и 250 кэВ). На последующих графиках легко визуально различить оба этих случая. При энергии ускорения ионов азота 200 кэВ профиль связанной примеси (и азота, и кислорода) имеет вид двугорбой кривой, ближний к поверхности *Si* пик которой связан с преципитацией азота, дальний - с нуклеацией кислорода. В случае ускорения ионов азота до 250 кэВ, оба пика совпадают. Именно профили с двумя пиками выбраны для сравнения с теоретическими результатами. Во-вторых, на графиках, вскоре последующих, приведены только распределения концентрации атомов кислорода, т.к. трансформация профилей концентрации атомов азота имеет аналогичный характер и не несет существенно новой информации.

Сравнение теоретических предсказаний с экспериментальными данными начнем

с результатов расчетов, выполненных при наименьших значениях скорости встраивания примесных атомов во включения фаз  $\varkappa_{11}=10$  нм/сек,  $\varkappa_{12}=\varkappa_{21}=0.01$  нм/сек,  $\varkappa_{22} = 0.05$  нм/сек (см. кривую 1 на рис. :2.19.). Как видно, данный набор значений скорости не позволяет описать Оже-профили – практически весь кислород поглощается преципитатами SiO<sub>2</sub> (более глубокий от поверхности Si пик). Увеличение скорости встраивания атомов кислорода в преципитаты нитрида кремния  $\varkappa_{21}$  приводит к росту ближнего к поверхности Si пика и уменьшению глубже расположенного (см. кривые 2–5 на рис. 2.19.). Заметим, что варьирование величины  $\varkappa_{12}$  ( $N \rightarrow SiO_2$ ) изменяет профиль концентрации атомов азота (аналогично рассмотренному изменению профиля кислорода при вариации значения  $\varkappa_{21}$ , но незначительно воздействует на перераспределение атомов кислорода. Для проверки, было изучено воздействие на форму профилей связанной примеси (азота и кислорода) изменение коэффициентов диффузии атомов азота и кислорода в Si, в виду существенного (на порядки величины) расхождения в литературе значений коэффициентов диффузии этих элементов в ионно-облученном Si (см. рис. 1.8. на стр. 59). Рис. 2.20. показывает, что изменение в достаточно широких пределах коэффициента диффузии кислорода не приводит к желаемому результату.

Продолжая компьютерное моделирование перераспределения примесных атомов между двумя пространственно распределенными стоками  $N_1$  и  $N_2$ , было установлено, что изменение  $\varkappa_{22} = 0.05 \rightarrow 0.5$  нм/сек ( $O \rightarrow SiO_2$ ) при прочих равных условиях просто приводит к увеличению дальнего от поверхности кристалла (изначально кислородного) пика (сравните кривые 1 и 2 на рис. 2.21.). В то же время, как видно из сравнения кривых 2–4 на том же рисунке, одновременное изменение величин скорости встраивания  $\varkappa_{22}$  ( $O \rightarrow SiO_2$ ) и  $\varkappa_{21}$  ( $O \rightarrow Si_3N_4$ ) приводит к более эффективному перераспределению атомов кислорода между двумя стоками  $N_1$  и  $N_2$ . В частности, при  $\varkappa_{21} = 1$  нм/сек ( $\varkappa_{22} = 0.5$  нм/сек) начинается хемосорбция кислорода не только на преципитатах  $SiO_2$  (более глубокий пик), но и на преципитатах  $Si_3N_4$  (ближний к поверхности Si пик; см. кривую 3 на рис. 2.21.), а при  $\varkappa_{21} = 10$  нм/сек и вовсе бо́льшая часть кислорода уходит на "азотный" сток  $N_1$  (кривая 4 на том же рисунке).

Общее впечатление, производимое трансформацией формы распределения концентрации атомов кислорода (см. рис. 2.19., 2.21.), можно выразить, проведя аналогию с обычными двухплечевыми весами : как только теоретическая кривая одним своим плечом удовлетворительно описывает один из пиков на экспериментальном профиле концентрации примеси, так другое плечо расчетной кривой опускается мно-



Рис. 2.19.: Распределения концентрации атомов кислорода, вошедших в состав включений новой фазы после отжига, рассчитанные по уравнениям (2.79) при различных скоростях поглощения кислорода преципитатами нитрида кремния (скорости приведены в единицах нм/сек) :  $\kappa_{21} = 0.01$  (кривая 1), 1 (кривая 2), 5 (кривая 3), 10 (кривая 4); 15 (пунктирная кривая 5). Ближний к поверхности *Si* пик, появление которого связано с преципитацией атомов азота на стадии ионной имплантации, обозначен как  $N_1(x)$ ; дальний пик, обусловленный нуклеацией атомов кислорода – помечен через  $N_2(x)$ . Данные Оже спектроскопии [121] обозначены как ( $\Box$ ). Экспериментальные и теоретические результаты соответствуют распределению концентрации азота и кислорода в *Si*, отожженном 1 час в инертной (*Ar*) атмосфере при 1200°C, после облучения молекулярными ионами кислорода с дозой 4 × 10<sup>16</sup>  $O_2^+/cm^2$  и энергией 200 кэВ.



Рис. 2.20.: Теоретические профили концентрации атомов кислорода, рассчитанные по уравнениям (2.79) при различных значениях коэффициента диффузии кислорода во время отжига :  $D_2(в$  единицах см<sup>2</sup>/сек) =  $4.7 \times 10^{-10}$  (кривая 1),  $10^{-10}$  (2),  $10^{-11}$  ( пунктир 3),  $5 \times 10^{-12}$  (4),  $10^{-12}$  (5) и  $10^{-13}$  (6). ( $\Box$ ) – экспериментальные данные [ 121].



Рис. 2.21.: Изменение формы профиля концентрации атомов кислорода, вызванное изменением величины скорости встраивания кислорода во включения нитрида  $\varkappa_{21}$  и оксида  $\varkappa_{22}$  кремния (значения  $\varkappa_{ji}$  приведены в нм/сек) :  $\varkappa_{21} = 0.01$ ,  $\varkappa_{22} = 0.05$  (сплошная линия 1);  $\varkappa_{21} = 0.01$ ,  $\varkappa_{22} = 0.5$  (сплошная линия 2);  $\varkappa_{21} = 1$ ,  $\varkappa_{22} = 0.5$  (пунктир 3);  $\varkappa_{21} = 10$ ,  $\varkappa_{22} = 0.5$  (сплошная линия 4). (П) – экспериментальные данные [121].

го ниже второго из экспериментальных пиков. Лучшее, но неудовлетворительное, согласие расчета с экспериментом было достигнуто при следующих значениях "перекрестных" скоростей встраивания  $\varkappa_{12} = 1$  нм/сек,  $\varkappa_{21} = 5$  нм/сек (при  $\varkappa_{11} = 10$  нм/сек,  $\varkappa_{22} = 0.05$  нм/сек). Назовем расчет при таком наборе параметров – расчетом по методу I.

По какой-то причине метод I всегда давал заниженные значения или для обоих пиков на профиле концентрации связанной примеси, или для одного из них. Умозрительный анализ процессов, возможных при отжиге Si , пересыщенного атомами кислорода и азота, а кроме того, содержащего преципитаты  $SiO_2$  и  $Si_3N_4$ , совместно с уже рассмотренными на рисунках результатами расчетов, позволил сделать следующее предположение. По мере отжига, частицы фаз SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> покрываются слоем ("шубой") оксинитрида кремния, после чего время встраивания примесных атомов в шаровой слой тройной фазы резко уменьшается (вспомните, на стр. 54 мы обсуждали, что азот снижает поверхностное натяжение включений  $SiO_2$ , чем повышает эффективность хемосорбции примесей). Происходит заметная интенсификация роста включений фазы за счет снижения реакционного барьера или смены режима роста с кинетического на диффузионный. Для проверки предположения были проведены расчеты с контролем за степенью покрытия преципитатов фаз  $SiO_2$  и  $Si_3N_4$ шубой оксинитрида кремния. Как только преципитаты, расположенные на некоторой глубине от поверхности Si, покрывались шубой оксинитрида, скорость встраивания примесных атомов в частицы фазы на этой глубине увеличивалась. Контроль проводился следующим образом. Облученный ионами слой Si разбивался на серию дискретных значений глубин, согласно координатной сетки численной схемы Приложения 2.6.3. Толщина слоя оксинитрида, при которой происходит изменение скорости встраивания атомов реагентов в частицы фазы принималась равной 10Åпо нижеследующим соображениям. Согласно [152], оксинитрид кремния (Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>) представляет собой последовательные слои, близкие по составу к нитриду кремния, соединенные, как мостиками, атомами кислорода (кислород связывает атомы кремния из двух соседних нитридных слоев). Расстояние между соседними нитридными слоями оценивается авторами [152] приблизительно как 3–4 Å. Три таких "мостика" и составляет ~ 10 Å. Далее, объем шарового слоя толщиной 10 Åвокруг сферы, радиусом  $\rho_{\circ} = 50$  Å, умноженный на молекулярную плотность оксинитрида кремния  $Si_x N_y O_z$  ( $\rho = 2.84$  г/см<sup>3</sup> [152],  $\rho \sim 1.7 \times 10^{22} Si_x N_y O_z$  /см<sup>3</sup>), дает число молекул  $(Si_xN_yO_z$ ) в этом слое  $\sim 6\, imes\,10^3,$ а, следовательно, столько же атомов кислорода и

вдвое больше атомов азота. Концентрация же атомов связанной примеси известна в расчете и дается формулой  $C_{i}^{bnd}(\xi,\tau) = K_{j}\xi, \tau C_{i}^{ph}$ .

Отслеживая в расчетах покрытие шубой оксинитрида кремния преципитатов  $SiO_2$ и  $Si_3N_4$ , удалось успешно описать и двугорбый, и просто немонотонный экспериментальные профили (см. рис. 2.22.(a,6)), посредством замены начального набора скорости встраивания атомов реагентов в частицы фазы

 $\varkappa_{11} = 10$  нм/сек,  $\varkappa_{12} = 1$  нм/сек,  $\varkappa_{21} = 5$  нм/сек,  $\varkappa_{22} = 0.05$  нм/сек

на другой набор их численных значений

 $\varkappa_{11} = \varkappa_{12} = \varkappa_{21} = 10$  нм/сек,  $\varkappa_{22} = 0.5$  нм/сек. Одновременно с изменением величин  $\varkappa_{ii}$  необходимо было и изменение формул расчета коэффициентов  $a_{ii}$ : если для бинарных фаз эти коэффициенты рассчитывались по формуле (2.82), то в случае роста тройной фазы они уже даются соотношением (2.83). Метод расчета с указанными заменами назовем методом II. Сделаем два замечания по поводу рис. 2.22.. Во-первых, интересно проследить трансформацию профиля концентрации атомов кислорода (см. кривую  $1^{(1)}$  на графике (a)) по мере отжига Si. Она показана на двух графиках рис. 2.23.. Как видно, кривая 1 – начальное условие уравнения (2.89) для концентрации атомов кислорода, вошедших в состав включений  $SiO_2$  на стадии ионной имплантации, – имеет один пик, как и кривая 2, которая слегка увеличивается по амплитуде. Однако, после 1 минуты отжига (1200 °C) кислород в заметном количестве (в заметном, чтобы его распределение стало видно на графике) диффундирует в сторону другого стока  $(N_1)$ , где и входит в состав преципитатов нитрида кремния : кривая 3 имеет уже два максимума, которые по мере отжига увеличиваются по амплитуде. Второе замечание связано с расчетом по аналитическому решению "альтернативно-стоковой" задачи. Результаты этих расчетов приведены на рисунке 2.22. в виде пунктирных кривых и помечены номерами 1<sup>(1,2)</sup>. Как видно, при относительно малых дозах имплантации (напомним общую дозу  $1.2 \times 10^{17}$  $(N+O)^+/cM^2$  и энергию 100–150 кэВ, что является очень малой дозой облучения Siпри ионно-лучевом синтезе) "альтернативно-стоковая" модель дает весьма неплохие предсказания. Значит, при низкодозовом синтезе диффузия атомов реагента является не столь решающим фактором на фоне мощного стока атомов на преципитаты фазы. Но, в то же время, вклад диффузии достаточен, как мы видели, для перераспределения примесных атомов между двумя близлежащими пространственно распределенными стоками.

Итак, теперь можно дать объяснение установленному в уже давних эксперимен-



Рис. 2.22.: Профили атомов кислорода, имплантированных в Si с дозой  $4 \times 10^{16}$  $O_2^+/cm^2$  и энергией E = 300 кэB, и атомов азота, внедренного в дозе  $2 \times 10^{16} N_2^+/cm^2$ с энергией E = 200 (a) 250 кэB (б), после часового отжига при 1200°C. Сплошные линии  $1^{(1)}$  (кислород) и  $2^{(1)}$  (азот) представляют результат численного решения уравнений (2.79) и (2.89). Пунктирные линии  $1^{(2)}$  (кислород) и  $2^{(2)}$  (азот) – результат расчета по аналитическому решению (2.96) уравнений "альтернативно-стоковой" задачи. Данные Оже спектроскопии [121] обозначены как  $\Box$  (кислород) и + (азот).



Рис. 2.23.: Трансформация распределения концентрации атомов кислорода, вошедших в состав преципитатов новой фазы : кривая 1 (начальное условие для уравнения (2.89); см. кривую 4 на рис.2.16.), кривая 2 (эволюция профиля за t = 10 сек), кривая 3 (t = 1 мин.), 4 (2 мин.), 5 (3 мин.), 6 (4 мин.), 7 (5 мин.), 8 (10 мин.), 9 (20 мин.), 10 (30 мин.), 11 (40 мин.), 12 (50 мин.), 13 (1 час; см. кривую 1<sup>(1)</sup> на рис. 2.22.(а)).

тах факту, что скрытый слой  $Si_3N_4$  может быть синтезирован в Si при дозе ионов азота на 40-50% меньшей дозы ионов кислорода в SIMOX процессе [101]. Все дело в режиме роста преципитатов  $SiO_2$  и  $Si_3N_4$  в Si. Если включения окисла растут в реакционном режиме, то преципитаты нитрида кремния – почти в диффузионном. Реакционный режим означает затрудненное встраивание атомов в частицы фазы. Если окружающая матрица сильно пересыщена примесью (напомним, пересыщена в тонком слое), то большая часть примеси уходит из зоны реакции (области локализации преципитатов фазы) на периферию. Уход примеси снижает эффективность синтеза и компенсируется, на практике, увеличением дозы имплантации. В случае ионно-лучевого синтеза в Si скрытого слоя оксинитрида кремния, атомы азота (и кислорода) осаждаются на поверхности преципитатов SiO<sub>2</sub>, модифицируют ее, что приводит, в итоге, к изменению режима роста частиц новой, уже тройной по химическому составу, фазы с реакционного на диффузионный. После исчезновения реакционного ограничения, преципитаты растут быстрее за счет более интенсивного поглощения атомов реагента из окружающей их матрицы Si . В этом причина бо́льшей эффективности SIMON процесса по сравнению с классической SIMOX технологией.

# 2.3 Полиэнергетический ионно-лучевой синтез оксинитрида кремния

Все же, даже понимая причину повышения эффективности ионно–лучевого синтеза новой фазы в системе Si-N-O, затруднительно, по крайней мере, без проведения конкретных модельных расчетов предсказать условия облучения кристаллов Si, при которых эффективность фазообразования максимальна. Здесь, среди целого ряда контролируемых параметров облучения мы подразумеваем такой однозначный и легко изменяемый (при соответствующей аппаратной базе) параметр как энергия ускорения ионов. К чему приведет изменение соотношения между энергиями ускорения ионов азота и кислорода, т.е. изменение соотношения между средними проективными пробегами и дисперсиями пробегов этих ионов в Si? Очевидно, к различному соотношению пространственно распределенных источников атомов реагента двух сортов (имплантированные и растворенные в матрице Si атомы азота и кислорода) и стоков (изначально двух типов – преципитаты  $SiO_2$  и  $Si_3N_4$ ) для атомов реагента. Добавте сюда то, что кислород диффундирует приблизительно на пару порядков быстрее азота (см. рис. 1.8.,  $T_{an} > 1000^{\circ}$ С), зато атомы азота где-то

в том же соотношении быстрее встраиваются в частицы новой фазы. Для ответа на этот вопрос были проведены компьютерные, а затем и натуральные, эксперименты из которых последовало, что эффективность ионно–лучевого синтеза оксинитрида кремния в *Si* максимальна при небольшом (в масштабе дисперсии пробегов) рассогласовании средних проективных пробегов ионов кислорода и азота. Приведем ход рассуждений и полученные результаты.

Вернемся назад на стр.153 и вспомним о параметре  $\zeta = 2(Rp_1 - Rp_2)/(\Delta Rp_1 + \Delta Rp_2)$ , введенном формулой (2.64) для описания эффективности ионно–лучевого синтеза тройной по химическому составу фазы при различном взаимном расположении профилей концентрации примесных атомов двух сортов в облученном ионами Si. Саму же эффективность фазообразования количественно опишем величиной

$$\eta_{eq}(\zeta) = \frac{\eta(\zeta) - \eta(\infty)}{\eta(0)}$$
(2.98)

в которой функция  $\eta$ , неявно зависящая от параметра  $\zeta$ , дается интегралом вида

$$\eta = \int_0^\infty d\xi \, (C_1^{bnd} + C_2^{bnd}). \tag{2.99}$$

В формуле (2.98) величина  $\eta(\infty)$  вычисляется при бесконечно далеком взаимном расположении профилей двух типов примесных атомов (ниже мы конкретизируем "бесконечность" для данного случая). В дальнейших расчетах функции  $\eta_{eq}(\zeta)$  мы не будем привязываться к конкретному реальному эксперименту [121], к которому аппелировали уже не раз и результаты которого приведены на рис. 2.22.(a,б), а проведем более широкую серию компьютерных расчетов, максимально приближая значения энергий ускорения, доз и соотношения доз ионов азота и кислорода к практически значимым.

Предположим, что Si последовательно облучен ионами кислорода при энергии 150 кэВ и азота при разных энергиях от 80 и до 200 кэВ. Соотношение доз ионов составляло N/O = 3. Суммарные дозы ионов равнялись 1.2, 2, 4 и 6 × 10<sup>17</sup> ( $O^+ + N^+$ )/см<sup>2</sup>; отжиг – 2 часа при 1200°С. Имплантация ионов моделировалась с помощью программы TRIM, а отжиг – путем численного решения уравнений (2.79), (2.89) двумя способами : способом I (см. стр. 169) и II (см. стр. 170). Затем, используя теоретические профили концентрации связанной примеси, производился расчет эффективности синтеза  $\eta_{eq}(\zeta)$  по формуле (2.98). Соответственно номеру метода расчета концентрации связанной примеси, функция  $\eta_{eq}$  помечалась верхним индексом  $\eta_{eq}^{I}$  или  $\eta_{eq}^{II}$ . На рис. 2.24. приведены функции  $\eta_{eq}^{II}$ , рассчитанные по второму методу и соответствующие различным суммарным дозам ионов. Символы на сплошных линиях



Рис. 2.24.: Теоретическая зависимость эффективности фазообразования  $\eta_{eq}^{II}$  от суммарной дозы имплантации ионов О и N при : ( $\Box$ ) 1.2 × 10<sup>17</sup> ( $O^+ + N^+$ )/см<sup>2</sup> ( 4 × 10<sup>16</sup>  $N^+$ /см<sup>2</sup> и 8×10<sup>16</sup>  $O^+$ /см<sup>2</sup>, соотношение доз N/O = 1/2); ( $\blacksquare$ ) 2×10<sup>17</sup> ( $O^+ + N^+$ )/см<sup>2</sup> ( 1.5 × 10<sup>17</sup>  $N^+$ /см<sup>2</sup> и 5 × 10<sup>16</sup>  $O^+$ /см<sup>2</sup>, N/O = 3/1); ( $\bigcirc$ ) 4 × 10<sup>17</sup> ( $O^+ + N^+$ )/см<sup>2</sup> ( 3 × 10<sup>17</sup>  $N^+$ /см<sup>2</sup> и 10<sup>17</sup>  $O^+$ /см<sup>2</sup>, N/O = 3/1); ( $\bigcirc$ ) 6 × 10<sup>17</sup> ( $O^+ + N^+$ )/см<sup>2</sup> ( 4.5 × 10<sup>17</sup>  $N^+$ /см<sup>2</sup> и 1.5 × 10<sup>17</sup>  $O^+$ /см<sup>2</sup>, N/O = 3/1). На вставке показана максимальная эффективность фазообразования, достигаемая при различной величине суммарной дозы имплантации ионов  $O^+$  и  $N^+$ .



Рис. 2.25.: Эффективность фазообразования  $\eta_{eq}^{I} = \eta_{eq}^{I}(\zeta)$  при фиксированной энергии ускорения ионов кислорода (150 кэВ) и различных энергиях ускорения ионов азота (80–200 кэВ). Полная доза имплантации  $6 \times 10^{17} (O^+ + N^+)/\text{см}^2$  при соотношении доз N/O = 3.

соответствуют энергии имплантации ионов  $N^+$ . На вставке показана зависимость выхода фазообразования от полной дозы внедряемых ионов.

Изучим более детально случай самой большой из рассмотренных доз, которая все же еще много меньше дозы стехиометрического ионного синтеза (при рассмотренных энергиях ионов эта последняя не менее  $10^{18}$  см<sup>-2</sup>). На рис. 2.25. изображена функция  $\eta^{I}_{eq}$ , рассчитанная для максимальной дозы 6 × 10<sup>17</sup> ( $O^{+} + N^{+}$ )/см<sup>2</sup>. Как видно, максимум производства новой фазы приходится на случай пространственного совпадения профилей внедренных ионов  $\zeta = 0$ . Эффективность синтеза резко снижается по мере разведения профилей концентрации примесных атомов. В частности, при ( = 1.42, что соответствует имплантации ионов азота с энергией 200 кэВ, и при  $\zeta = -1.6$ (80 кэВ), количество новой фазы соответствует случаю разведения профилей ионов практически на бесконечность  $\eta(\pm 1.5)$  -  $\eta(\infty) \rightarrow 0$ . Тройная фаза не образуется вовсе, а происходит рост двух бинарных фаз в удаленных друг от друга областях матрицы. Из расчета получено конкретное число  $\eta^{I}(0) = 1.24\eta(\infty)$ . Отсюда можно сказать, что эффективность синтеза увеличивается на 24% при совпадении профилей ионов. Однако, в расчете по методу I мы не учитываем образования слоя тройной фазы, т.е. не производим замены констант скорости встраивания атомов реагента во включения фаз. Тем не менее, увеличение наблюдается и проистекает оно из "перекрестной" сегрегации примесных атомов на "чужих" затравках. Действительно, частицы SiO<sub>2</sub> поглощают не только атомы кислорода, но и азота, а включения Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> поглощают и атомы кислорода тоже. Набор значений  $\kappa_{12} = 1$  нм,  $\kappa_{21} = 5$  нм (см. стр. 169) и дает прирост фазообразования на указанные 24%.

Перейдем теперь к расчету по методу II (см. стр. 170). Функция  $\eta_{eq}^{II}$ , полностью соответствующая по условиям имплантации и отжига случаю самой большей дозы (см. верхнюю кривую (•) на рис. 2.24., а также рис. 2.25.), перерассчитана по методу II и результат пересчета изображен на рис. 2.26. в виде сплошной линии с (•), но уже вместе с результатами реального физического эксперимента (пунктир с  $\Delta$ ). Для проверки результатов компьютерного моделирования был проведен эксперимент [283], суть которого состояла в следующем. Пластины Cz p–Si (100) с удельным сопротивлением 12 Ωсм размером 10×10 мм последовательно облучали ионами кислорода с дозой 1.5 × 10<sup>17</sup> O<sup>+</sup>/см<sup>2</sup> и энергией 150 кэВ и азота с дозой 4.5 × 10<sup>17</sup> N<sup>+</sup>/см<sup>2</sup> при энергиях ускорения ионов 80, 120, 140, 150, 160 и 180 кэВ. Облучение производилось на установке Extrion/Varian с электростатическим сканированием пучка по оси Y и механическим движением образца (3 мм/сек) по оси



Рис. 2.26.: Эффективность фазообразования  $\eta_{eq}^{II}(\zeta)$  при фиксированной энергии ускорения ионов кислорода (150 кэВ) и различных энергиях ионов азота (от 80 до 200 кэВ; энергия ускорения показана в скобках). Полная доза имплантации 6 × 10<sup>17</sup>  $(O^+ + N^+)/cm^2$  при соотношении доз N/O = 3. Сплошная линия с ( $\bullet$ ) – расчет по уравнениям (2.79) и (2.89) (соответствует аналогичной кривой на рис. 2.24.). Пунктир с  $\Delta$ ) – обработка по формуле (2.98) данных ВИМС. Нижняя сплошная линия – перенормированная (см. уравнение (2.100)) зависимость с рис. 2.25..



Рис. 2.27.: Распределение концентрации (данные ВИМС) атомов кислорода (точечная линия) и азота (сплошные линии) в неотожженном Si, облученном дозой  $1.5 \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{см}^2$  при энергии ионов E=150 кэВ и дозой  $4.5 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{см}^2$  E=80 кэВ (кривая 1), 120 кэВ (2), 140 кэВ (3), 150 кэВ (4), 160 кэВ (5), and 180 кэВ(6). На вставке приведена зависимость максимальной концентрации азота от энергии имплантации ионов  $N^+$ .

Y (оси XY лежат в плоскости облучаемого образца). Плотность ионного тока составляла 10–20  $\mu A/cm^2$ , температура мишени была равна 500°С (дополнительно к радиационному нагреву, составлявшему 250°С, образцы разогревались галогеновыми лампами). Облученные пластины Si покрывались защитным окислом, толщиной порядка 0.12–0.16 мкм, и отжигались в атмосфере азота при температуре 1200°С в течение 2 часов. Профили концентрации внедренных ионов измерялись до и после отжига методом ВИМС. Распыление образцов проводилось пучком ионов  $Cs^+$ , ускоренных до 3 кэВ, а анализировались ионы  $CsO^+$ ,  $CsN^+$  и  $Si_2^-$ . Калибровка глубины осуществлялась посредством измерения глубин кратеров травления профилометром Тауlor–Hobson Talystep.

Профили ВИМС, снятые с неотожженых образцов приведены на рис. 2.27.. Перераспределение концентрации атомов азота и кислорода после отжига показано на рис. 2.28.(a-e), наряду с результатами численного решения уравнений (2.79) и (2.89) по методу II (см. стр. 170). В численных расчетах профили примесей, изображенные на рис. 2.27., использовались как начальные условия для свободной примеси, а начальные условия для связанной примеси строились на их основе по формуле (2.6'). В качестве примера, на вставке к рис. 2.28.(a) приведены в линейном масштабе начальные распределения концентрации связанных примесных атомов(см. их также в логарифмическом масштабе на каждом из перечисленных рисунков).

Как видно из рисунков, расчет по методу II дает хорошее описание экспериментальных результатов. По этим экспериментальным данным была рассчитана функция  $\eta_{eq}^{II}$ , которая и приведена на уже упомянутом рис. 2.26.. Первое заметное отличие функции  $\eta_{eq}^{II}$  от функции  $\eta_{eq}^{I}$  (см. рис. 2.25.) – достижение ею максимума в отличной от  $\zeta = 0$  точке. Непосредственно в точке  $\zeta = 0$ , т.е. при совпадении пробегов ионов азота и кислорода, как показывает расчет  $\eta^{II}(0) = 1.34\eta(\infty)$  и, следовательно, фазообразование усиливается на 34% по сравнению со случаем независимого роста ансамблей частиц  $SiO_2$  и  $Si_3N_4$  (существенно разные пробеги ионов азота и кислорода,  $\zeta \to \pm \infty$ ) и приблизительно на 15% по сравнению со случаем одинаковых средних проективных пробегов ионов ( $\zeta$ =0). Максимум же функции  $\eta_{eq}^{II}$  соответствует энергии имплантации ионов азота, равной 180 кэВ ( $\zeta^* \cong 1$ ) (теория) и 160 кэв ( $\zeta \cong 0.6$ ) (эксперимент). Фазообразование в точке максимума увеличивается на ~40% по сравнению со случаем бесконечно разведенных профилей ионов, т.к. расчет дает  $\eta^{II}(\zeta^*) = 1.54\eta(\infty)$ . Если сравнивать со случаем равных пробегов, то небольшое пространственное разнесение профилей дух типов примеси приводит к увеличению



Рис. 2.28.: Профили концентрации атомов N и O после двухчасового отжига Si при 1200°С. Условия облучения :  $1.5 \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ , E=150 кэB;  $4.5 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , E=80 (a), 120 (b), 140 (b), 150 (г), 160 (д) и 180 (е) кэВ. Пунктирные ( $C_1^{bnd}$ , азот) и сплошные ( $C_2^{bnd}$ , кислород) кривые – результат численного решения уравнений (2.79) и (2.89) с начальным условием, построенным по формуле (2.6') (нижние пунктирная и сплошная линии; см. также на вставке к рис.(a)). ( $\Box$ ),(+) и точечная линия (самая верхняя) – данные ВИМС для кислорода, азота и кремния, соответственно.  $Rp_1$  и  $Rp_2$  – средние проективные пробеги ионов азота и кислорода. Графики с линейной осью ординат (правые на листе) пирведены после "удаления" защитного слоя  $SiO_2$  на профилях ВИМС.  $H_1$  и  $H_2$  – промежуточные слои ("hump") преципитатов новой фазы.


Рис. 2.28.: (в,г). См. подпись к рис.2.28.



Рис. 2.28.: (д,е). См. подпись к рис.2.28.

эффективности синтеза приблизительно на 30%.

Отметим, что на рис. 2.26. приведена также функция  $\eta_{eq}^{I}$ , заимствованная с рис. 2.25., но перенормированная, что необходимо по следующей причине. В знаменателе выражения (2.98) стоит функция  $\eta(0)$ . Очевидно, что  $\eta^{I}(0) \neq \eta^{II}(0)$  Однако, из расчета известно их отношение  $a_{\eta} = \eta^{I}(0)/\eta^{II}(0) = 1.24/1.34 = 0.92$ . Тогда, функцию  $\eta_{eq}^{I,II}$ , которая на рис. 2.26. будет соответствовать функции  $\eta_{eq}^{I}$  на рис. 2.25., необходимо рассчитать как

$$\eta_{eq}^{I,II} = \frac{\eta^{I}(\zeta) - \eta(\infty)}{\eta^{II}(0)} = a_{\eta} \cdot \eta_{eq}^{I}.$$
(2.100)

Собственно функция  $\eta_{eq}^{I,II}$  и приведена на рис. 2.26. в виде самой нижней кривой. Заметим, лежит она много ниже двух других кривых, что может быть истолковано следующим образом. Без учета образования шубы тройной фазы на поверхности преципитатов бинарных фаз, приводящей к значительному уменьшению времени встраивания атомов в новою фазу, невозможно удовлетворительно описать экспериментальные данные.

Отметим еще одну характерную особенность графиков функций  $\eta$ . Они асимметричны, но, в зависимости от метода расчета (I или II), относительно разных точек. Объяснение асимметрии кривых может дать рис. 2.27.. Действительно, распределение пробегов ионов азота, наблюдаемое при уменьшении их кинетической энергии, но при сохранении дозы, становится пространственно более компактным и с большей максимальной концентрацией (см. вставку к рис. 2.27.). И, напротив, с ростом энергии имплантации профиль концентрации внедренных частиц становится более плавным и с меньшим максимальным значением. Увеличение компактности профиля внедренной примеси (в нашей терминологии свободной примеси), означает усиление диффузионного расплывания профиля и преобладание диффузии примеси над стоком. Однако, с другой стороны, увеличение максимальной концентрации примеси приводит к увеличению плотности числа преципитатов новой фазы и, следовательно, к усилению роли стока. Как видно, по разные стороны от точки максимума функции  $\eta_{eq}$  баланс диффузии и стока различен, что и проявляется в виде асимметричной формы графика этой функции.

Отметим также роль еще одного фактора - поверхности Si матрицы. Она особенно заметна при малых энергиях ионной имплантации. Судить об этом можно по рис. 2.26., на котором экспериментальные точки при  $\zeta < 0$  лежат выше теоретических, т.е. реально выход фазообразования больше чем предсказывает рассмотренная модель. Бо́льший выход фазообразования, вероятно, является следствием влияния

182

поверхности Si на рост включений фазы при энергии ускорения ионов, меньшей 120 кэВ. Причем, влияние поверхности структуры может осуществляться двояким образом. Во-первых, диффузионное перераспределение атомов реагента (примеси) вблизи поверхности и вдали от нее, в принципе, различно. Во-вторых, атмосфера отжига, вольно или невольно, содержит кислород (или азот), который способен проникать в Si сквозь защитную пленку  $SiO_2$  и участвовать в разращивании преципитатов новой фазы. Именно на этом пути, группа японских физиков недавно [278] показала, что правильный выбор фракции кислорода в инертной (Ar) атмосфере отжига и скорости нагрева (200°С /мин) облученных пластин Si позволяет разрастить включения  $SiO_2$  до их слияния в скрытый сплошной слой, одновременно растворив преципитаты окисла кремния, появляющиеся при ионном облучении в ближайшем к поверхности кристалла слое. Вместе с тем, существует еще один способ, позволяющий избавиться от включений новой фазы в рабочем слое формируемой КНИ структуры, который, по-видимому, не связан с какими-либо особыми условиями отжига.

## 2.4 Синтез тройной фазы в условиях фотовозбуждения Si

Способ состоит в фотовозбуждении электронной подсистемы полупроводникового кристалла Si во время имплантации в него ускоренных ионов. Практическое воплощение – подсветка пластин Si, бомбардируемых ионами, светом ртутной лампы низкого давления. Подробности о спектре и плотности мощности излучения использовавшейся лампы приведены в Приложении 2.6.6, а мы здесь перейдем сразу к деталям экспериментов.

Пластины Si (КДВ–10, ориентации 100), покрытые защитным слоем SiO<sub>2</sub> толщиной ~25 нм, последовательно облучали молекулярными ионами кислорода (2.5 ×  $10^{16} O_2^+/cm^2$ ) и азота (5 ×  $10^{16} N_2^+/cm^2$ ) с энергией 160 кэВ (на молекулу). Плотность ионного тока составляла  $j \sim 2$  мкА/см<sup>2</sup>. Для предотвращения аморфизации кристаллы Si подогревали до  $T_{impl} \sim 300^{\circ}$ C. Подсветка пластин производилась по схеме, приведенной в нижеследующей таблице.

Номер образца	$O^+$	$N^+$
00	-	-
01	-	+
10	+	-
11	+	+

Ноль в двузначном номере образца соответствует имплантации ионов кислорода, если это первая цифра номера, или азота, если вторая цифра, без подсветки; единица – означает внедрение ионов с подсветкой. Далее по тексту в номере образцов будут фигурировать еще две буквы : "с" – до отжига и "а" – после отжига. Плотность мощности излучения ртутной лампы на поверхности образцов составляла 60 мВт/см<sup>2</sup>. Однако, сколь-нибудь заметный разогрев пластин светом отмечен не был (детали см. в следующей главе). После облучения некоторые образцы *Si* отжигали обычным образом в течение 1 часа при температуре 1200°C. Затем кристаллы исследовали методом ВИМС и инфра-красной (ИК)-спектроскопии (ИК спектры снимали при комнатной температуре). Данные измерений представлены на рис. 2.29., 2.30. и 2.31..

На рис. 2.29. приведены данные ВИМС о распределении концентрации атомов кислорода и азота в Si до отжига. К слову сказать, все профили до отжига практически одинаковы, поэтому на рисунке приведены только два случая из четырех. Профили пробегов ионов азота хорошо описываются кривыми, рассчитанными по программе TRIM; площади под кривыми приблизительно равны  $9.2 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{сm}^2$ , что говорит о малых (~ 10%) потерях дозы ионов азота, обусловленных распылением мишени ионами. Сразу бросается в глаза необычный вид распределения пробегов ионов кислорода (сравните пунктир и 🗖 на рис. 2.29.) : до 90% атомов кислорода, имплантированных в Si на первой стадии, уходит на поверхность кристалла во время внедрения ионов азота. Так как температура Si составляла всего  $300^{\circ}$ С, то налицо эффект радиационно-ускоренной диффузии кислорода, направленной преимущественно в сторону такого мощного стока как поверхность образца, в силу ее, т.е. поверхности, близости. Кроме того, ситуация дополнительно осложняется существенным пересыщением Si вблизи его поверхности атомами кислорода, выбитыми из защитной пленки SiO<sub>2</sub> влетающими ионами (см. точечную линию и штрих-пунктир на рис. 2.29.) : приповерхностная область кристалла, в отличие от более глубоких слоев, подверженных облучению, оказывается практически в режиме стехиометрического ионно-лучевого синтеза. Заметим, что "стеканию" на поверхность Si при малых энергиях ускорения ионов подвержены не только атомы кислорода, но и азота (см. Приложение 2.6.7).

Все же, для нас сейчас наиболее важно то, что распределения концентрации примесных атомов практически одинаковы во всех образцах Si , независимо от условий фотовозбуждения полупроводника во время имплантации ускоренных ионов. Зафиксируем это и перейдем к рассмотрению рис. 2.30. и 2.31..

Рисунок 2.30. показывает, что практически одинаковые до отжига распределения концентрации атомов азота и кислорода преобразуются в разные профили в резуль-



Рис. 2.29.: Распределение концентрации (ВИМС) атомов кислорода ( $\Box$ ) и азота (+) в Si, облученном ионами кислорода ( $2.5 \times 10^{16} O_2^+/cm^2$ ) и азота ( $5 \times 10^{16} N_2^+/cm^2$ ) при энергии ускорения молекулярных ионов 160 кэВ. Сплошная линия и пунктир – результат расчетов пробегов ионов; точечная и штрих-пунктирная линии – расчет распределения концентрации атомов кислорода, выбитых из защитного слоя  $SiO_2$ (см. стрелку на верхнем графике) ионами азота и кислорода, соответственно. Моделирование торможения ионов в Si проводилось по программе TRIM. Пояснения к нумерации образцов (00с и 01с) см. в таблице на стр. 183.



Рис. 2.30.: Распределение концентрации (ВИМС) атомов кислорода ( $\Box$ ) и азота (+) в Si, облученном ионами кислорода ( $2.5 \times 10^{16} O_2^+/cm^2$ ) и азота ( $5 \times 10^{16} N_2^+/cm^2$ ) при энергии ускорения молекулярных ионов 160 кэВ и отожженном в атмосфере азота при 1200°С в течение 2 часов. Пояснения к нумерации образцов см. в таблице на стр. 183.

тате отжига. Заметим, что в целом форма распределений схожа, и это естественно. Однако, профиль кислорода в образце 01а не имеет характерного затянутого к поверхности участка. Также, значительно разнятся площади (интегралы) под кривыми, соответствующими, в частности, концентрации атомов азота. Действительно, если по аналогии с исследованием эффективности ионно–лучевого синтеза скрытого слоя нитрида кремния (SIMNI процесс, см. стр.131) рассмотреть отношение полной концентрации связанной примеси (площадь под кривой распределения после отжига) к концентрации свободной примеси (до отжига), то эффективность перехода атомов азота в частицы фазы равна 25% (контрольный образец 00), 50% (образец 01), 15% (образец 10) и 3% (образец 11). Эффективность гетерирования атомов кислорода на частицах новой фазы, находящихся вблизи среднего проективного пробега ионов (~0.2 мкм), примерно одинакова во всех образцах и равна ~10% (здесь учтено, что приблизительно 90% кислорода уходит к поверхности структуры на стадии облучения).

Очевидно, подсветка образцов Si при имплантации ионов никак не проявляется на форме профилей концентрации атомов азота и кислорода до отжига (см. рис. 2.29.), но приводит к различной их трансформации во время высокотемпературной обработки. Это наблюдение можно назвать эффектом "световой" памяти. Отметим наиболее отчетливые его проявления. Во-первых, используя различные режимы подсветки Si при внедрении ионов, возможно изменить эффективность фазообразования от 3 до 50%. Как показано ранее (см. стр.131), сбор 50% внедренных атомов в слой фазы соответствует наиболее эффективному варианту SIMNI процесса, в котором сток примесных атомов на поверхность структуры подавлен за счет бо́льшей энергии ускорения ионов (200 кэВ). Во-вторых, подсветкой Si при внедрении ионов азота (ионы кислорода имплантированы ранее) возможно удалить затянутый к поверхности образца участок профиля концентрации атомов кислорода (см. график 01а на рис.2.30.). В третьих, подсветка дает некоторую возможность контролируемого управления химическим состоянием внедренных атомов азота и кислорода. Обратимся к рис.2.31., на котором представлены ИК спектры обсуждаемых образцов. Для расшифровки характерных линий на спектрах пропускания составлена нижеследующая таблица (номера 1–8 см. на рис. 2.31.).

**Номер 1** 510, 1105 см<sup>-1</sup> – междоузельный кислород  $O_{2i}$  (skewed  $O_i - Si - Si - O_i$  configuration) [226];

Номер 2 556 см<sup>-1</sup> – междоузельный кислород  $O_{2i}$  (staggered  $O_i - Si - Si - O_i$ 



Рис. 2.31.: ИК спектры пропускания, снятые при комнатной температуре с образцов Si, облученных ионами кислорода ( $2.5 \times 10^{16} O_2^+/cm^2$ ) и азота ( $5 \times 10^{16} N_2^+/cm^2$ ) при энергии ускорения молекулярных ионов 160 кэВ и отожженных при 1200°С в течение 2 часов. Сплошные линии – спектры с неотожженных образцов, пунктирные – с отожженных. Пояснения к нумерации образцов см. в таблице на стр. 183. Нумерованными стрелками показаны наиболее интересные частоты в спектрах. Сами частоты приведены в скобках. Расшифровка частот дана в таблице на стр. 187. Для облегчения зрительного восприятия, в нижней части графиков приведены те же спектры, но вычтенные из 100%.

configuration) [226];

**Номер 3** 450 см<sup>-1</sup> – термический *SiO*<sub>2</sub> [287];

- Номер 4 825 см<sup>-1</sup> связь *Si* –*O* [295, 296]; 830 см<sup>-1</sup> комплекс вакансия кислород [ 295, 296]; 835 см<sup>-1</sup> связь *Si* – *N* [297]; 845 см<sup>-1</sup> β–*Si*<sub>3</sub>*N*<sub>4</sub> [91]; 854 см<sup>-1</sup> связь *Si* –*O*–*Si* [295, 296]; 830–890 см<sup>-1</sup> связи *Si* –*N* в кластерах *Si* – *N*<sub>2</sub> – *Si* и *Si* –*N*<sub>3</sub> [ 298]; 894 см<sup>-1</sup> имплантационный оксинитрид кремния [295, 296];
- **Номер 5** 730 см<sup>-1</sup> междоузельный (растворенный в Si ) азот; 755 см<sup>-1</sup> квазимолекулы N–N [295, 296];
- **Номер 6** 610 см<sup>-1</sup> междоузельный углерод [299, 300];
- Номер 7 905, 906, 1020–1080 см<sup>-1</sup> SiO<sub>x</sub> [295, 296]; 1070–1080 см<sup>-1</sup> соответствует идеальному стехиометрическому SiO<sub>2</sub> [279, 278]; 935 см<sup>-1</sup> связи O N в оксинитриде кремния [298];
- Номер 8 820, 935, 940 см<sup>-1</sup> включения кристаллической фазы  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, появляющиеся после отжига [91, 296].

Сравнивая спектры неотожженных образцов (сплошные линии на рис. 2.31.), замечаем, что пик с номером 1 (будем называть их пиками, а не провалами), соответствующий частоте 1105 см<sup>-1</sup> поглощения междоузельным кислородом  $O_{2i}$  (образец 00са), исчезает при любом режиме подсветки. Вместо него на спектрах других образцов появляется пик, обусловленный  $SiO_x$  (см. пик 7). При подсветке на стадии имплантации ионов кислорода (образец 10) минимально образование новой фазы до отжига. Это единственный образец, прозрачность которого (в указанном на графиках рис. 2.31. частотном диапазоне) уменьшилась после отжига (провал на пунктирной кривой глубже, чем на сплошной). Отметим, также, корреляцию между данными ВИМС и ИК спектроскопии для образца 01. Согласно профилям ВИМС, фазообразование наиболее эффективно при подсветке *Si* во время внедрения ионов азота. ИК спектр того же образца имеет наиболее глубокий провал (см. пунктирную кривую на спектре 01са рис. 2.31.).

Наиболее интригующим аспектом фотовозбуждения Si во время его облучения ускоренными ионами кислорода и азота остается возможность удаления кислорода из приповерхностной области кристалла (см. профили ВИМС образца 01а на рис. 2.30.). Возможное объяснение этого факта приведено в конце следующей главы, в которой выявлены некоторые закономерности влияния фотовозбуждения кристаллов *Si* на атомарные процессы, инициированные в кристаллах ускоренными ионами.

### 2.5 Результаты и выводы второй главы

Во второй главе диссертации изучен круг вопросов, возникающих при достехиометрическом ионно–лучевом синтезе скрытого слоя новой фазы в кремнии.

Развита "диффузионно-стоковая" теория роста частиц новой фазы при отжиге кремния, облученного достехиометрической дозой химически активных ионов. Количественно описана начальная стадия ионно-лучевого синтеза скрытого в кремнии слоя новой фазы бинарного химического состава.

Исследовано влияние близости поверхности кремния на кинетику роста ансамбля преципитатов фазы при конкурентном стоке примесных атомов на поверхность и преципитаты фазы.

Физически интерпретированы условия формирования промежуточного слоя преципитатов новой фазы на стадии отжига ионно–лучевого синтеза скрытого слоя той же фазы в кремнии.

Развита "диффузионно–альтернативно стоковая" теория роста тройной фазы на затравках двух бинарных фаз, появляющихся в кремнии при внедрении двух типов химически активных ионов.

Получено приближенное аналитическое решение системы нелинейных уравнений теории, описывающих диффузию двух типов примесных атомов в среде с неоднородным пространственным распределением конкурирующих стоков.

На основе полученных аналитических решений разработаны эффективные программы для компьютерного моделирования роста частиц новых фаз в твердых телах. Благодаря этому, обеспечена возможность прогнозирования поведения многокомпонентных растворов, полученных имплантацией в твердые тела нескольких типов ионов.

Установлена причина повышения эффективности формирования фазы оксинитрида кремния по сравнению с формированием фазы диоксида кремния в стандартном SIMOX процессе. Причина состоит в том, что сегрегация атомов N и O при отжиге на поверхности преципитатов фаз  $SiO_2$  и  $Si_3N_4$ , возникающих на стадии имплантации ионов, приводит к смене режима роста включений новых фаз с кинетического на диффузионный. Ослабление или исчезновение кинетического ограничения роста фазы ускоряет поглощение примесных атомов из окружающей матрицы

190

частицами фазы, уменьшая тем самым диффузионный отток атомов реагента из приповерхностной области (зоны реакции) в объем Si и на его поверхность, что, в свою очередь, увеличивает эффективность использования внедренной примеси, т.е. эффективность ионно-лучевого синтеза.

Показано, что при фиксированной полной дозе ионов азота и кислорода и при равных средних проективных пробегах ионов в Si, фазы оксинитрида кремния образуется приблизительно на 15% больше по сравнению с независимым формированием фаз оксида и нитрида кремния. Кроме того, небольшое увеличение энергии ускорения ионов азота приводит к дополнительному 30% увеличению выхода фазообразования.

Фотовозбуждение электронной подсистемы Si , осуществляемое на стадии имплантации ионов, позволяет на порядок величины изменять эффективность образования новой фазы в имплантационной системе кремний – азот – кислород. Экспериментально установлен режим наиболее эффективного воздействия фотовозбуждения кремния на образование тройной фазы оксинитрида кремния при облучении кристалла ионами кислорода и азота. Обнаружен эффект "световой" памяти при ионно-стимулированном фазообразовании в кремнии.

Экспериментально показано, что фотовозбуждение *Si* во время его облучения ускоренными ионами кислорода и азота позволяет удалить кислород из приповерхностной области кристалла.

#### 2.6 Приложения ко второй главе

#### 2.6.1 Оценка роли Лапласова давления.

Вклад Лапласова давления, возникающего над поверхностью сферической частицы фазы, в скорость роста частицы несуществен, если выполняется неравенство

$$\sigma \ll \frac{\rho T^*}{2\Omega} \tag{2.101}$$

где  $T^* = RT = 1.38 \times 10^{-13}$  эрг/молекулу,  $T \sim 1500$  К. Напомним величину газовой постоянной  $R = 8.31 \times 10^7$  эрг/(К·моль) =  $1.38 \times 10^{-16}$  эрг/(К·молекулу). При типичных значениях  $\Omega \sim 10^{-23}$  см<sup>3</sup>/молекулу и  $\rho \sim 10^{-7}$  см, поверхностное натяжение должно удовлетворять неравенству

$$\sigma \ll 10^3$$
 эрг/см<sup>2</sup>.

Величину  $\sigma$  можно оценить, исходя из энергии связи молекул новой фазы, которая для  $Si_3N_4$  и  $SiO_2$  составляет (при нормальных условиях) E = 180 и 200 кдж/моль [

287], соответственно. Приравнивая силы, необходимые для удаления атома из объема сферической частицы фазы радиуса  $\rho$  и с ее поверхности, получим

$$E \, (4/3) \pi 
ho^3 = \sigma \; 4 \pi 
ho^2, \qquad \sigma = (1/3) E 
ho \; \sim \; 500 \; {
m spr/cm^2}.$$

Более точные расчеты критического размера зародыша новой фазы в Si [169, 170] дают при  $T \sim 10^3$ К значение  $\sigma \sim 300$  эрг/см<sup>2</sup>. Как и показано в упомянутых работах, давление Лапласа существенно сказывается на кинетике роста частиц фазы только на стадии высокотемпературной нуклеации диэлектрической фазы в ионно-имплантированном Si.

Для справки приведем численные оценки показателя экспоненты в выражении  $C_{\infty} \exp(2\sigma\Omega/\rho T^*)$  для включений фаз  $SiO_2$  и  $Si_3N_4$  в Si матрице при температуре  $T \sim 1500$  K : (1)  $\Omega_1 = 7.3 \times 10^{-23}$  см<sup>3</sup>,  $\rho_1 = 5 \times 10^{-7}$  см,  $\sigma_1 \sim 300$  эрг/см<sup>2</sup>,  $2\sigma_1\Omega_1/\rho_1T^* \sim 0.4$  для нитрида кремния и (2)  $\Omega_2 = 4.4 \times 10^{-23}$  см<sup>3</sup>,  $\rho_1 = 2 \times 10^{-7}$  см,  $\sigma_2 \sim 300$  эрг/см<sup>2</sup>,  $2\sigma_2\Omega_2/\rho_2T^* \sim 0.6$  для оксида кремния. Таким образом, лапласово давление приводит к увеличению концентрации, например, атомов кислорода у поверхности частицы  $SiO_2$  радиусом 2 нм менее чем в два раза,  $e^{0.6} \sim 1.8$ , по отношению к равновесной концентрации кислорода в кремнии при температуре отжига. Далее по тексту будет показано, что  $C_{sf}$  может быть значительно выше (см. рис.2.9.). И последнее замечание. Расхождение в радиусах преципитатов  $Si_3N_4$  и  $SiO_2(\rho_1 > \rho_2)$ , сформировавшихся в сходных условиях облучения, мы обсудим в разделе о роли поверхности включений фазы в кинетике роста включений.

## 2.6.2 Оценка длительности нестационарной стадии роста преципитатов фазы.

Рассмотрим нестационарное уравнение диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C \tag{2.102}$$

с граничными условиями

$$C(\rho, t) = C_{sf}, \qquad C(\infty, t) = C_{loc}. \tag{2.103}$$

Это уравнение, в случае сферической симметрии задачи, решено Любовым [284] (см. также [265]) по методу Иванцова [285]. Согласно решению, радиальное распределение концентрации примеси вне сферической частицы фазы,  $r > \rho$ , дается формулой (см. формулы (2.11), (2.12))

$$C(r,t) = C_{loc} + (C_{sf} - C_{loc}) \frac{\frac{2\sqrt{Dt}}{r} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) - \sqrt{\pi} \operatorname{erfc}\left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}}\right)}{\frac{1}{\beta} \exp(-\beta^2) - \sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(\beta)}, \qquad (2.11)$$

где  $\rho = 2\beta\sqrt{Dt}$ , erfc  $\beta = (2/\sqrt{\pi})\int_{\beta}^{\infty} d\zeta \exp(-\zeta^2)$ , а через  $\beta$  обозначен корень трансцендентного уравнения

$$F(\beta) \equiv 2\beta^2 \left[ 1 - \sqrt{\pi} \beta \exp(\beta^2) \operatorname{erfc}(\beta) \right] = \frac{C_{sf} - C_{loc}}{C_{sf} - C_{ph}}.$$
(2.14)

Рассмотрим два диапазона значений параметра  $\beta$ . Во-первых, это диапазон малых значений  $\beta = \rho/2\sqrt{Dt} \ll 1$  или  $t \gg (\rho/2)^2/D$ . Заметим, что в начале второй главы величина  $(\rho/2)^2/D$  определена как время  $t_{\rho}$  вычищения диффузионного дворика размером  $\rho/2$  вокруг преципитата фазы радиуса  $\rho$ . Там же (см. стр. 110) приведена оценка этого временного интервала  $t_{\rho} \sim 6 \times 10^{-3}$  (сек). Более точные значения для случаев имплантации в Si ионов азота (индекс 1) и кислорода (индекс 2) таковы : а)  $D_1(1200 \ ^{\circ}\text{C}) \sim 7 \times 10^{-12} \ \text{см}^2/\text{сек}, \ \rho_1 = 5 \times 10^{-7} \ \text{см}, \ t_{\rho} \gg 10^{-2} \ \text{сек} \ [103]; 6) \ D_2(1200 \ ^{\circ}\text{C}) \sim 4.7 \times 10^{-10} \ \text{см}^2/\text{сек}, \ \rho_2 = 2 \times 10^{-7} \ \text{см}, \ t_{\rho} \gg 10^{-5} \ \text{сек} \ [134].$  Эти оценки показывают, что при реальной длительности отжига  $t_{an} \gg t_{\rho}$  хорошо выполняется приближение  $\beta \ll 1$ , в котором трансцендентное уравнение (2.14) разрешается

$$F(\beta \ll 1) \approx 2\beta^2 \left[ 1 - \sqrt{\pi} \beta \left( 1 + \beta^2 + \dots \right) \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^2 + \dots \right) \right] \approx 2\beta^2 \left[ 1 - \sqrt{\pi} \beta + \dots \right] \approx 2\beta^2 \quad (2.104)$$

на основе известных разложений функции ошибки

$$\operatorname{erf}\beta \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\beta - \frac{\beta^3}{3 \cdot 1!} + \dots\right), \quad \operatorname{erfc}\beta \approx 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\beta + \dots \quad (2.105)$$

Противоположный диапазон значений,  $\beta \gg 1$ , может представлять интерес в сходном с КНИ проблемой классе задач по изучению поведения медленно диффундирующего в *SiC* азота и формированию включений  $\beta$ -*Si*<sub>3</sub>*N*<sub>4</sub> в карбиде кремния [301] или изучению малоподвижного в пленках *SiO*<sub>2</sub> германия и формированию нанокластеров *Ge* в стекле [302]. Используя асимптотику ( $\beta \gg 1$ )

$$\operatorname{erfc}\beta \approx \frac{\exp(-\beta^2)}{\beta\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{1}{2\beta^2} + \frac{1\cdot 3}{4\beta^4} - \dots\right),$$
 (2.106)

трансцендентное уравнение (2.14) упрощается

$$F(\beta \gg 1) \approx 2\beta^2 \left(\frac{1}{2\beta^2} - \frac{1 \cdot 3}{4\beta^4} + \dots\right) \approx 1 - \frac{1 \cdot 3}{2\beta^2} + \dots$$
 (2.107)

Для нас все же интересен первый диапазон значений параметра  $\beta$ , к которому мы и возвращаемся. В случае  $\beta \ll 1$ , знаменатель дроби в правой части (2.11) значительно упрощается

$$B(\beta) \equiv \frac{1}{\beta} \exp(-\beta^2) - \sqrt{\pi} \operatorname{erfc} \beta \approx \frac{1}{\beta} (1 - \beta^2 + \dots) - \sqrt{\pi} \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta + \dots \right)$$
$$\approx \frac{1}{\beta} - \sqrt{\pi} + \beta + \dots \approx \frac{1}{\beta} + \dots \quad (2.108)$$

что позволяет упростить и всю дробь

$$\frac{\frac{1}{\beta_1}\exp(-\beta_1^2) - \sqrt{\pi}\operatorname{erfc}\beta_1}{\frac{1}{\beta}\exp(-\beta^2) - \sqrt{\pi}\operatorname{erfc}\beta} \approx \frac{\beta}{\beta_1} = \frac{\rho}{r},$$
(2.109)

где  $\beta_1 = r/2\sqrt{Dt}$ . Полученное соотношение показывает, что в случае  $\beta_1 \ll 1$ , т.е. на временах отжига  $t \gg (r/2\sqrt{D})^2$ , устанавливается стационарное распределение концентрации атомов реагента вокруг преципитатов фазы. Заметим, что неравенство  $\beta_1 \ll 1$  более сильное, чем аналогичное неравенство  $\beta \ll 1$ , т.к.  $r \ge \rho$ .

Оценим длительность нестационарной стадии. Максимальное значение параметра r ограничим половиной среднего расстояния  $2\ell$  между центрами двух соседних преципитатов  $r \sim \ell \sim N^{-1/3}/2$ , где N – плотность преципитатов в матрице Si. Предполагая достаточно малую плотность преципитатов фазы в объеме кремния  $N \sim 10^{16} \div 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, что дает  $r \sim 10$ –25 нм, и, используя типичное значение коэффициента диффузии атомов азота или кислорода в облученном кремнии при 1200°C  $D \sim 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек, получим  $t \sim 0.1$  (сек). Следовательно, стационарное распределение концентрации атомов реагента вокруг преципитатов новой фазы формируется на самой ранней стадии отжига, а при реальной длительности отжига  $t \gg 0.1$  сек оправдано применение стационарного уравнения диффузии вместо уравнения (2.9).

И, последнее, сравним полученную оценку длительности выхода распределения концентрации примеси вокруг включения фазы на стационарное распределение с результатами конкретного расчета. Для проведения расчетов преобразуем уравнение (2.11) к виду

$$\delta_{nonst} \equiv \frac{C_{loc} - C(r, t)}{C_{loc} - C_s f} = \frac{B(\beta_1)}{B(\beta)},\tag{2.110}$$

где  $B(\alpha)$  дается формулой (2.12), а  $\beta$ ,  $\beta_1$  – формулами (2.13). Очевидно, что относительное пересыщение на поверхности преципитата новой фазы (со стороны матрицы Si) удовлетворяет соотношениям

$$\delta_{nonst} = \begin{cases} 1, & \text{при } r = \rho ,\\ \to 0, & \text{при } r \to \infty, \text{ т.к. } C(r \to \infty) \to C_{loc}. \end{cases}$$
(2.111)

В приближении  $\beta,\beta_1 \ll 1$ , т.е. после формирования стационарного распределения примеси вокруг включения фазы, соотношение (2.110) принимает более простой вид (см. формулу (2.11'))

$$\delta_{st} = \frac{\rho}{r} = \frac{\beta}{\beta_1}.$$
(2.112)

Результаты расчетов по формулам (2.110) и (2.112) приведены на Рис. 2.32.. Причем, относительное пересыщение матрицы кремния  $\delta$  как функция расстояния  $r/\rho \ge 1$  от центра включения фазы при различной длительности отжига показано на вставках к рисунку. На самих же рисунках, для большей наглядности результатов, приведены соответствующие распределения концентрации атомов реагента вокруг преципитата новой фазы. Как видно из Рис. 2.32., уже при t = 1 сек (сравните с ранее полученной оценкой  $t \gg 0.1$  сек) распределения концентрации примеси, рассчитанные на основе решения нестационарного и стационарного уравнений диффузии, практически совпадают. Так что практически во всех случаях моделирования стадии отжига ионно–лучевого синтеза КНИ структур возможно применение решения (2.11).

#### 2.6.3 Пример схемы численного расчета.

Численный расчет производился двояким образом : (1) по трехслойной неявной схеме, реализованной в среде MATLAB (в той части среды, именованной как PDE, т.е. Partial Differential Equation solver toolbox), и (2) посредством более экономичного прямого метода, модифицированного Дюдором и Франклем (см., например, [303]). Ниже приведен пример расчета по методу Дюдора-Франкля в случае диффузионного режима роста преципитатов фазы, т.е. расчета уравнений вида

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2} - K(0) \gamma y$$
  
$$\gamma^2 = 1 + \int_0^\tau d\tau' y(\tau') \qquad (2.113)$$

Дискретизируем эти уравнения на временной  $\tau = (j + 1)\Delta \tau$  и пространственной  $\xi = i\Delta \xi$  (i, j = 0, 1, 2, ...) сетках, заменяя производные их разностными аппроксимациями, а интеграл – квадратурной (по методу трапеций) формулой

$$\frac{y_i^{j+1} - y_i^j}{\Delta \tau} = \frac{1}{2} \frac{y_{i+1}^j - 2y_i^j + y_{i-1}^j}{(\Delta \xi)^2} - K_i(0) y_i^j \sqrt{\gamma_i^j},$$
  
$$\gamma_i^{j+1} = 1 + \left(y_i^{j+1} + y_i^j\right) \Delta \tau/2.$$
(2.114)

Здесь индекс по координатной сетке пишем внизу, а в верху пишем индекс, относящийся к временному слою. Начальные условия

$$y_i^{(\circ)} = y(\xi, 0), \quad \gamma_i^{(\circ)} = 1.$$
 (2.115)

Схема (2.6.3) является условно-устойчивой, т.к. требует выполнения неравенства  $\Delta \tau / (\Delta \xi)^2 < 0.5$ , т.е. накладывает обременительное в расчетах ограничение на вели-



Рис. 2.32.: Распределение концентрации примесных атомов вокруг преципитата новой фазы радиуса  $\rho_{\circ}$  как функция расстояния  $r \ge \rho_{\circ}$  от центра преципитата. Функции C(r) для четырех длительностей отжига построены на основе расчетов по формулам (2.110) (сплошная линия) и (2.112) (пунктир), непосредственные результаты которых приведены на вставках к рисункам ( $\delta_{nonst}$  – сплошная линия,  $\delta_{st}$  – пунктир), при следующих значениях параметров (случай внедрения ионов азота в Si) :  $C_s = 5 \times 10^{15}$  см<sup>-3</sup>,  $C_{ph} = 5.3 \times 10^{22}$  см<sup>-3</sup>,  $C_{sf} = 10^{18}$  см<sup>-3</sup>,  $C_{loc} = 10^{22}$  см<sup>-3</sup>,  $D(1200^{\circ}$ С) =  $4.6 \times 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/сек.

чину шага по времени. Модификация этой простейшей схемы по методу Дюдора– Франкля, приводящая к разностной схеме, являющейся одновременно и явной, и безусловно устойчивой (см., например, [304], стр.191), состоит в следующем. Величина  $y_i^j$ , появившаяся как центральное слагаемое в разностной аппроксимации второй производной, усредняется по соседним временным узлам

$$2y_i^j = y_i^{j+1} + y_i^{j-1}. (2.116)$$

Заметим, что метод Дюдора–Франкля применим только при линейности явной зависимости функции источника–стока диффузионного уравнения от искомой функции, что, очевидно, соблюдается в первом уравнении из (2.6.3). Подставляя (2.116) в уравнения (2.6.3), преобразуя результат и сдвигая индекс  $j \rightarrow j + 1$ , получим

$$y_i^{j+2} = a_i^{j+1} y_i^j + b_i^{j+1} \left( y_{i+1}^{j+1} + y_{i-1}^{j+1} \right),$$
  

$$\gamma_i^{j+2} = 1 + \Delta \tau \left( y_i^{j+2} + y_i^j / 2 \right),$$
(2.117)

где введены следующие обозначения

$$a_i^j = \frac{(\Lambda_i^j)^-}{(\Lambda_i^j)^+}, \quad b_i^j = \frac{\Delta \tau / (\Delta \xi)^2}{(\Lambda_i^j)^+}, \quad (\Lambda_i^j)^{\pm} = 1 \pm \frac{\Delta \tau}{(\Delta \xi)^2} \pm K_i(0) \Delta \tau \sqrt{\gamma_i^j}.$$
 (2.118)

Недостающие на первой итерации  $\tau = \Delta \tau$  (j = 0) данные :  $\gamma_i^{(1)}$ ,  $y_i^{(1)}$  и  $y_i^{(2)}$  – рассчитываем предварительно, согласно общей практике применения неявных схем, на основе явной двухслойной схемы (2.6.3) с соблюдением условия ее устойчивости.

Распределение концентрации связанной примеси рассчитываем либо непосредственно по (2.39), либо по более простым формулам

$$(C_{bnd})_i^j = N_i C_{ph}(4\pi/3) \left(\gamma_i^j \rho_o^2\right)^{3/2}, \quad \text{где} \quad N_i = \frac{C_{bnd}(0)_i}{C_{ph}(4\pi/3)\rho_o^3}.$$
 (2.119)

И последние два замечания. Первое, установление решения приведенной здесь явной и безусловно-устойчивой схемы происходит не монотонно, а "волнообразно". Второе, наложение граничных условий (например, отражающая или поглощающая граница) порождает возникновение периодических (с периодом  $2\Delta\xi$ ) осцилляций на зависимости  $y(\xi)$ . Для трехточечной явной схемы (2.6.3) эти осцилляции неограниченно нарастают со временем, а в схеме Дюдора-Франкля – остаются конечными. Устранение осцилляций возможно, например, с помощью специальной процедуры сглаживания, избирательно подавляющей паразитную Фурье-гармонику; процедура реализована в пакете multfigrid библиотеки Numerical Recipes in Fortran (Cambridge University Press, ISBN 0 521 43064-X, 963 pp.), а также в среде MATLAB.

#### 2.6.4 Скорость роста двух взаимодействующих преципитатов фазы.

Рассмотрим стационарное уравнение диффузии

$$\Delta U = 0 \tag{2.120}$$

со следующими граничными условиями

$$U(r = \rho_1) = U_1, \quad U(r = \rho_2) = U_2, \quad U(r \to \infty) = 0.$$
 (2.121)

Здесь  $\rho_j$  радиус j-го преципитата (j = 1, 2). Баланс масс на поверхности j-го включения фазы имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Phi_j V_j) = -\int (\overline{J}\overline{n}_j)d\overline{S}_j \qquad (2.122)$$

где  $\Phi_j = q_j C_{ph} - C_s$ ,  $S_j = 4\pi \rho_j^2$ ,  $\overline{J}$  – поток примесных атомов, падающий на поверхность *j*-го включения.

Заметим, что уравнение (2.120) с граничными условиями (2.121) совпадает с математической формулировкой задачи о нахождении потенциала электростатического поля вне двух шаров с заданными на их поверхностях потенциалами. Решение электростатической задачи приведено в [305], где получено в бисферических координатах  $(x, y, z \longrightarrow \xi, \eta, \varphi;$  см. рис.2.33. на стр.199). Следуя, также, работе [306], запишем решение в виде

$$U(\xi,\eta) = \sqrt{2(ch\eta - \cos\xi)} \\ \cdot \left\{ U_1 \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{sh[(\lambda+1/2)(\eta-\eta_2)]}{sh[(\lambda+1/2)(\eta_1-\eta_2)]} \exp\left[-(\lambda+1/2)\eta_1\right] P_{\lambda}(\cos\xi) \\ + U_2 \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{sh[(\lambda+1/2)(\eta_1-\eta)]}{sh[(\lambda+1/2)(\eta_1-\eta_2)]} \exp\left[-(\lambda+1/2)|\eta_2|\right] P_{\lambda}(\cos\xi) \right\}, \quad (2.123)$$

где

$$\begin{split} sh(\eta_1 - \eta_2) &= \frac{1}{2\rho_1\rho_2} \left\{ \begin{bmatrix} \ell^2 - (\rho_1 + \rho_2)^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \ell^2 - (\rho_1 - \rho_2)^2 \end{bmatrix} \right\}^{1/2}, \\ sh\eta_1 &= \rho_2 sh(\eta_1 - \eta_2)/\ell, \quad sh|\eta_2| = \rho_1 sh(\eta_1 - \eta_2)/\ell, \\ a &= \rho_1\rho_2 sh(\eta_1 - \eta_2)/\ell, \quad P_\lambda[\cos(\xi)] - \text{полиномы Лежандра.} \end{split}$$

Учитывая вид градиента в бисферических координатах

$$\overline{\nabla}U(\xi,\eta) = \overline{d}_1 \frac{ch\eta - \cos\xi}{a} \frac{\partial U}{\partial\xi} + \overline{d}_2 \frac{ch\eta - \cos\xi}{a} \frac{\partial U}{\partial\eta}, \qquad (2.124)$$



Рис. 2.33.: Иллюстрация к решению уравнения (2.120).



Рис. 2.34.: Иллюстрация к вычислению потока атомов реагента, падающего на поверхность преципитата фазы, с учетом возмущения поля концентрации реагента соседним преципитатом.

проекция градиента на внешнюю нормаль *n* к поверхности включения фазы дается формулой (см. рис.2.34.)

$$(\overline{J}\overline{n}) = -D(\overline{\nabla}U\overline{n}) = D\frac{ch\eta - \cos\xi}{a}\frac{\partial U}{\partial\eta}.$$
(2.125)

Далее можно вычислить интеграл в правой части (2.122), принимая во внимание формулу для элемента поверхности в бисферической системе координат

$$dS_{\eta=Const} = \frac{a^2 \sin \xi}{(ch\eta - \cos \xi)^2} d\xi d\varphi.$$
(2.126)

Например, для скорости роста первого преципитата получим

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = -\frac{D}{4\pi\rho_1^2} \int_{S_1} dS_{\eta_1} \left(\overline{\nabla}U\overline{n}\right) = -\frac{D}{2\rho_1^2} \int_0^\pi d\xi \frac{a\sin\xi}{ch\eta_1 - \cos\xi} \frac{\partial U}{\partial\eta} \bigg|_{\eta=\eta_1}$$
(2.127)

или же, вычисляя производную под интегралом и интегрируя, придем к соотношению

$$\frac{\partial(\Phi_1 V_1)}{\partial t} = -4\pi\rho_1 D \left\{ U_1 - 2sh\eta_1 \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{U_2 - U_1 \exp\left[-(2\lambda + 1)\eta_1\right]}{\exp\left[(2\lambda + 1)(\eta_1 - \eta_2)\right] - 1} \right\}.$$
 (2.128)

Рассмотрим приближение, когда среднее расстояние  $\ell$  между парой преципитатов много больше их радиусов. Можно показать, что в бисферической системе координат из неравенств  $\ell \gg \rho_{1,2}$  следуют неравенства  $\eta_1 \gg 1$ ,  $|\eta_2| \gg 1$ ,  $\eta_1 - \eta_2 \equiv \eta_1 + |\eta_2| \gg 1$ , что позволяет удержать только первое слагаемое ( $\lambda$ =0) в сумме, стоящей в правой части равенства (2.128). На этом пути и получено уравнение (2.73).

Сделаем следующее замечание. Коль скоро все преципитаты разбиваются на пары, то, оставаясь в рамках двухчастичной задачи, необходимо учесть все возможные взаимодействия между преципитатами, осуществляемые посредством поля концентрации атомов реагента. (см. рис. 2.35.).

Пусть индекс *n* нумерует преципитаты в паре. Нумерация включений фаз в паре может оказаться необходимой, если требуется проследить рост частиц тройной по составу фазы на различных затравках (см. рис.2.17.). Баланс масс для преципитата номер *n* (*n*= 1 или 2) фазы *j*-го типа (*j*=1,2) должен быть записан в виде (здесь и далее сомножитель вида  $1 + \rho_1 \rho_2 / \ell^2$  опущен)

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Phi_{nj} V_{nj}) = 4\pi \rho_{nj} \sum_{i} D_i \left( U_{inj} - \sum_{n'} \sum_{j'} \frac{\rho_{n'j'}}{\ell_{nj,n'j'}} U_{in'j'} \right)$$
$$= 4\pi \rho_{nj} \sum_{i} D_i \left( U_{inj} - \frac{\rho_{11}}{\ell_{nj,11}} U_{i11} - \frac{\rho_{12}}{\ell_{nj,12}} U_{i12} - \frac{\rho_{21}}{\ell_{nj,21}} U_{i21} - \frac{\rho_{22}}{\ell_{nj,22}} U_{i22} \right). \quad (2.129)$$

Иллюстрацию к этой формуле в частном случае n = j = 1 см. на рис. 2.35., стр. 201.



Рис. 2.35.: Иллюстрация к формуле (2.129). Преципитаты изображены в виде кружков с номером. Первый индекс в номере - тип примеси (1 - азот, 2 - кислород), второй индекс - тип фазы (1 - нитрид и 2 - оксид кремния). Пунктирными эллипсами обведена пара преципитатов (затравок) двух разных фаз. Расстояние между центрами преципитатов с номерами ji и km обозначено через  $\ell_{ji,km}$ .



Рис. 2.36.: Вид функции  $\varphi_{ji}^{-1}$ 

Сравнивая формулы (2.129) и (2.73), видно, что в последней из них опущено различие преципитатов по номерам в каждой паре и отброшен член, отвечающий за взаимодействие (типа 11  $\leftrightarrow$  21) преципитатов одной и той же фазы (конкурентный сток атомов реагента на поверхность включений, растущих на затравках одного типа).

#### 2.6.5 Доли бинарных фаз в растущей фазе тройного химического состава.

Согласно формулам (2.82), (2.83), коэффициенты  $a_{ji}$ , входящие в баланс масс на поверхности преципитатов фазы тройного химического состава, являются некоторой комбинацией стехиометрических индексов растущей фазы. Стехиометрические индексы оксинитрида кремния – интересующей нас фазы – могут изменяться в достаточно широких пределах в зависимости от количества реагента (атомов азота, кислорода и, конечно же кремния), т.к. эта тройная по составу фаза имеет непрерывный стехиометрический ряд от оксида до нитрида кремния. Покажем, что коэффициенты  $a_{ji}$  связаны с переменной  $q_{ji}$ , имеющей физический смысл доли двух начальных бинарных фаз ( $SiO_2$  и  $Si_3N_4$ ) в растущем химическом соединении оксинитрида кремния.

Введем некоторые обозначения. Пусть  $\mathcal{N}_i$  – число молекул  $M(P_1)_{z_i}(P_2)_{y_i}$  в объеме  $V_i - V_i(0)$  преципитата тройной фазы *i*-го типа;  $\mathcal{N}_1^{(\circ)}$  и  $\mathcal{N}_2^{(\circ)}$  – число молекул  $M(P_1)_z$  и  $M(P_2)_y$  в объеме  $V_1(0)$  и  $V_2(0)$ , соответственно. Перепишем определение (2.68) переменной  $q_{ji}$  в виде

$$q_{ji} = \frac{C_{ji}^{comp}}{C_j^{ph}} = \varphi_{ji} \frac{P_i^j}{P_j^j},\tag{2.130}$$

где  $P_i^1 = z_i, P_i^2 = y_i, P^1 = z, P^2 = y$ , а вид функции  $\varphi_{ji} = \mathcal{N}_i / \mathcal{N}_j^{(o)}$  приведен на рис. 2.36.. Подстановка (2.130) в равенство (2.77) и приводит к формуле (2.82). В случае формирования на стадии ионной имплантации сразу тройной фазы, соотношение (2.82) преобразуется к виду (2.83), принимая во внимание очевидное равенство

$$P^{j}\varphi_{ji}^{-1} = P^{j}\frac{\mathcal{N}_{j}^{(\circ)}}{\mathcal{N}_{i}} = C_{j}^{ph}\Omega_{i}.$$
(2.131)

Как видно из рис. 2.36. и формулы

$$\varphi_{ji}^{-1} = \frac{\mathcal{N}_{j}^{(\circ)}}{\mathcal{N}_{i}} = \frac{\Omega_{i}}{\Omega_{j}^{(\circ)}} \frac{V_{j}^{(\circ)}}{V_{i}^{(\circ)}} \frac{1}{V_{i}/V_{i}^{(\circ)} - 1}$$
(2.132)

где  $\Omega$  обозначает молекулярный объем фазы, помеченной тем же индексом, что и число молекул  $\mathcal{N}$ , функция  $\varphi_{ji}^{-1}$  имеет особенность в точке  $t = \tau = 0$ , т.к. знаменатель последней дроби в правой части (2.132) обращается в нуль. Происходит это по той причине, что модель не описывает зарождение фазы, а исходит из условия существования преципитатов фаз объемом  $V_i^{(0)}$  к началу отжига t=0. В этом смысле здесь вполне уместна аналогия с условием применимости уравнения Van der Waals для описания фазового перехода жидкость-пар

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V_2}\right)(V - Nb) = NT, \qquad a > 0, b = \frac{16}{3}\pi r^3,$$

состоящем в требовании некоторого минимального объема газа, превосходящего критическое значение V > Nb.

Как видно из рис. 2.36., функция  $\varphi^{-1}$  слабо зависит от времени, исключая только самую раннюю стадию отжига. Это позволяет предположить слабую временну́ю зависимость и для коэффициентов  $a_{ji}$ . Кроме того укажем, что коэффициенты  $q_{ji}$ являются просто константами в случае нуклеации тернарной фазы на стадии облучения.

#### 2.6.6 Характеристики ртутной лампы

В экспериментах подсветка Si пластин производилась светом ртутной лампы, спектр которой представлен на верхнем графике рис. 2.37.. Как видно, спектр лампы линейчатый с ультрафиолетовой (368 нм, 3.37 эВ), фиолетовой (406.5, 3.05 эВ нм), синей (438 нм, 2.83 эВ), зеленой (549 нм, 2.26 эВ) линиями и совсем малой интенсивности линией т.н. желтый дублет (580 нм, 2.14 эВ) (классификацию линий см., например, в учебнике [307], стр.43). На нижнем графике рис. 2.37. приведена калибровка плотности мощности излучения лампы на поверхности образцов Si.

#### 2.6.7 Ионный синтез через защитный слой окисла

В первой обзорной главе обозначено, что перспективным направлением снижения радиационных нагрузок на Si для улучшения качества КНИ структур является использование высокоэнергетичных ионов (с энергией ускорения МэВ-ого диапазона), имплантируемых в систему SiO<sub>2</sub> –Si. Слой SiO<sub>2</sub> на поверхности Si предохраняет полупроводник от неконтролируемых сопутствующих внедряемым ионам примесей, а кроме того и препятствует обратной диффузии внедренных атомов [127]. Причина - удаленность максимума упругих потерь ионов от поверхности структуры. Действительно, ионы кислорода, ускоренные, например, до 1 МэВ и внедренные в Si,



Рис. 2.37.: На верхнем графике приведен спектр излучения ртутной УФ лампы, прошедшего сквозь кварцевое стекло входного окошка вакуумной камеры для образцов ускорителя HVEE–500. На нижнем графике приведена зависимость плотности мощности излучения лампы на поверхности Si пластины, закрепленной в вакуумной камере ускорителя, от расстояния между лампой, находящейся вне вакуумной камеры, и входным кварцевым окошком камеры.

существенно отстоят по глубине кристалла не только от самого защитного слоя  $SiO_2$ , но и от атомов кислорода, выбитых ионами из защитного слоя и распределенными по Si, вблизи границы раздела  $SiO_2 / Si$  (см. пунктирные линии на рис. 2.38.). Однако, это не так при уменьшении энергии ионов до стандартных кэВ-ных значений. Насколько существенно влияние защитного слоя  $SiO_2$  на ионно-лучевой синтез КНИ структур можно судить по результатам следующей серии экспериментов.

Образцы Si, предварительно покрытые методом плазменного напыления 0.12 мкм слоем SiO<sub>2</sub>, облучали ионами кислорода и азота по отдельности и вместе (в смысле ионов), в разной последовательности, но при фиксированной полной дозе 10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>. Энергии ускорения выбирались из условия приблизительного равенства средних проективных пробегов ионов кислорода и азота в Si, последние же предполагались быть равными приблизительно 70, 100 и 150 нм (в разных образцах). С учетом поправки на 0.12 мкм слой SiO<sub>2</sub>, энергии ускорения составляли : 85, 100 и 125 кэВ для ионов кислорода и 75, 90 и 110 кэВ для ионов азота. Плотность тока ионов была равна 20 мк<br/>A/см², температура мишени при облучени<br/>и $T_{impl}\sim\!400^{\circ}{\rm C}$ (дополнительный нагрев галогеновыми лампами). Отжиг – два часа при 1200°С в атмосфере азота. Результаты исследования некоторых образцов методом ВИМС приведены на рис. 2.39.–2.41.. Конкретно, на рисунках приведены профили ВИМС концентрации атомов азота (+), кислорода (□) и самого кремния (точечная линия в верхней части графиков, помеченная как Si), совместно с результатами расчетов пробегов ионов азота (сплошная линия N<sub>TRIM</sub>) и атомов кислорода (атомы отдачи), выбитых из слоя SiO<sub>2</sub> ионами азота. Переход от относительного сигнала ВИМС к абсолютным концентрациям примесных атомов осуществлялся с помощью нормировки сигналов на кремний, плотность которого в глубине мишени известна. Проверка проводилась по сигналу для кислорода, концентрация которого в слое, выращенном методом плазменного напыления, также известна.

Из рис. 2.39.–2.41. видно, насколько существен "уход" атомов азота на границу раздела  $SiO_2$  /Si . Можно также судить и о высокой эффективности формирования оксинитрида кремния : значительная часть атомов кислорода, выбитых из  $SiO_2$ , собирается при отжиге в области максимума профиля концентрации азота (см. нижние графики на рис. 2.39. и 2.40.). Однако, заметим – получить КНИ структуру при энергиях ускорения ионов азота 75 и 90 кэВ не удается. Слой Si над скрытым диэлектриком появляется только при энергии ускорения ионов азота, равной 110 кэВ, о чем можно судить по микрофотографии, приведенной на рис. 2.41.. Вместе



Рис. 2.38.: Расчет по программе TRIM распределения пробегов ионов  $O^+$ , имплантированных в Si, покрытый 0.12 мкм слоем  $SiO_2$ , с энергией 125 кэВ (сплошная линия с надписью  $O_{TRIM}$ ) и 1 МэВ (пунктирная линия в правой части графика). Сплошная линия и пунктир вблизи поверхности структуры – профили концентрации атомов кислорода, выбитых ионами  $O^+$  из слоя  $SiO_2$  (сплошная линия соответствует ионам с энергией 125 кэВ, пунктир – 1 МэВ).



Рис. 2.39.: Профили ВИМС (верхний график – до отжига, нижний – после 2–х часового отжига при 1200°С в атмосфере азота) концентрации атомов азота (+), ионы которого имплантировали в Si, покрытый 0.12 мкм слоем  $SiO_2$ , в дозе  $10^{17}$  N<sup>+</sup>/см<sup>2</sup> при энергии ускорения 75 кэВ. (**□**) и точечная линия – профили ВИМС кислорода и атомов Si, соответственно. Сплошная линия, помеченная как  $N_{TRIM}$  и пунктир ( $O_{recoil}$ ) – результаты расчетов пробегов ионов азота и атомов кислорода (атомы отдачи), выполненные по программе TRIM. На вставке приведены профили концентрации атомов азота до (сплошная линия) и после отжига (+).



Рис. 2.40.: См. подпись к рис. 2.39. с единственным изменением : энергия ускорения ионов азота 90 кэВ.



Рис. 2.41.: То же, что и на рис. 2.39., но энергия ускорения ионов азота 110 кэВ. Микрофотография (ПЭМ) любезно предоставлена Е.А.Старостиной.

с тем, получить КНИ структуру при имплантации ионов через толстый слой  $SiO_2$ все же можно. На рис. 2.42. приведен пример синтеза скрытого слоя оксинитрида кремния посредством облучения системы  $SiO_2 / Si$  ионами кислорода и азота. Приповерхностный слой Si уже значительно лучшего качества, но граница его раздела со слоем  $Si_xN_yO_z$  все-же достаточно низкого качества.



Рис. 2.42.: Профили ВИМС концентрации атомов кислорода ( $\Box$ ) и азота ( $\leftrightarrow$ ), снятые со структуры  $SiO_2/Si$ , облученной ионами кислорода ( $2.5 \times 10^{16} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ , 125 кэВ) и азота ( $7.5 \times 10^{16} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ , 110 кэВ). Обозначения те же, что и на предыдущих рисунках. Микрофотография (ПЭМ) любезно предоставлена Е.А.Старостиной.

# 3 Накопление радиационных дефектов в Si при ионной имплантации в условиях фотовозбуждения

Обсуждая в предыдущей главе ионно-лучевой синтез скрытого слоя оксинитрида кремния в кристалле Si, мы подошли к вопросу о применении контролируемых воздействий на полупроводниковые материалы, целью которых является управление дефектно-примесными реакциями. В частности, имплантация ионов азота, проведенная дополнительно к внедрению ионов кислорода в Si, является вполне контролируемым по ряду параметров воздействием и, как было показано, существенно оптимизирует процесс формирования скрытого слоя новой фазы в Si. Кроме того, в последнем разделе второй главы рассмотрено еще одно воздействие, состоящее в фотовозбуждении электронной подсистемы полупроводника в процессе имплантационной стадии синтеза новой фазы в кристалле. Как было показано (см. рис.2.29., 2.30.), фотовозбуждение дает значительный эффект по выходу фазообразования и, что даже более важно, позволяет удалить кислород из приповерхностного слоя Si. Причем, если фотовозбужление проволилось на "ралиационной" сталии процесса, то эффект его становится заметен (по изменению формы профилей ВИМС концентрации примесных атомов) только после следующей термической стадии. Такого рода задержка действия фотовозбуждения была названа эффектом "световой" памяти.

Целью данной главы является экспериментальное исследование фотостимуляции накопления вторичных радиационных дефектов в облучаемом ускоренными ионами Si и развитие физической модели фотостимуляции.

Естественно предположить, что фотовозбуждение *Si* при ионной имплантации изменяет обычный режим накопления радиационных дефектов, свойственный стандартным, назовем их – "темновыми", условиям. Фотовозбуждение, примененное и в экспериментах по синтезу (см. рис. 2.30.), и в работах [308, 309, 310, 311, 312, 313] по изучению накопления дефектов в полупроводниковых кристаллах при значительно меньших дозах имплантируемых ионов или же при электронном облучении [314], является воздействием атермическим [315]. Атермический характер означает, что эффект фотостимуляции не состоит в дополнительном разогреве мишени, обеспечивающем как частичный отжиг простейших дефектов, происходящий вследствие увеличения их эффективных коэффициентов диффузии и, как результат, частоты "столкновений", так и повышения вероятности распада уже существующих комплексов дефектов. Установленная в работе [315] атермическая природа эффекта фото-

возбужления Si не является чем-то совершенно неожиланным. К примеру, в обзоре Вавилова [245] приведены шесть механизмов атермической миграции атомов в полупроводниках. Среди них : (1) радиационно-ускоренная диффузия (РСД) – потоки точечных дефектов (частицы-лоцманы) стимулируют диффузию примесных атомов (см., например, о вакансионном механизме диффузии примесных атомов в кремнии [316]); (2) механизм РСД J.Bourgoin и J.Corbett (*Phys. Lett. v.135. 38. 1972*). основанный на теории K.Weiser (*Phys. Rev. v.126*, 1427, 1962) – разница в энергии заряженного примесного атома в межузельном тетраэдрическом и гексагональном положениях, составляющая  $\sim 0.75$  эВ для Si и Ge, может при изменении зарядового состояния атома привести к его "прыжкам". последовательность которых и проявляется как РСД; (3) зависимость потенциального рельефа дефекта в кристалле от состояния локализованного на нем электрона – движение дефекта на макроскопические расстояния, складывающиеся из перескоков, обусловленных переходами локализованного на лефекте электрона из основного состояния в возбужленное [317]: (4) электростатическая (кулоновская) нестабильность – явление, аналогичное "кулоновскому взрыву" дважды ионизованной молекулы вследствие взаимного отталкивания одноименно заряженных фрагментов; (5) примесно-ионизационный механизм - сушественное увеличение вероятности смешения из узла решетки ионизованного атома основного вещества в результате взаимного отталкивания атома и соседствующего с ним заряженного примесного атома [318]; (6) изменение кинетики аннигиляции "генетических" пар Френкеля при приложении электростатического поля. Заметим. что перечисленные механизмы установлены для достаточно "чистых" материалов. "Чистых" в том смысле, что диффузия частиц происходит в режиме пренебрежимо малого прилипания на различного рода ловушках [243]. Нас же интересует противоположный случай. Рассмотрим его более подробно.

Предположим, что Si бомбардируется ускоренными ионами при одновременном освещении его поверхности светом ртутной лампы, спектр которой приведен на рис. 2.37., т.е. при *in situ* фотовозбуждении электронной подсистемы полупроводника. Энергия фотонов, соответствующих характерным линиям спектра лампы, изменяется от 2.14 до 3.37 эВ, т.е. лежит в интервале энергий непрямого ( $\sim 1.1$  эВ) и прямого ( $\sim 3.36$  эВ, 370 нм) межзонных переходов Si [37, 319]. Засветка кристалла приводит к фотогенерации пар носителей заряда и опосредованно, через возбуждение электронной подсистемы, воздействует на накопление радиационных дефектов, порожденных тормозящимися в Si энергетичными ионами. Можно представить два способа воздействия.

213

Во-первых, фотогенерация носителей означает ионизацию атомов основного вещества, что может привести к снижению значения энергии смещения ионизованных атомов при развитиии каскада столкновений, инициированных влетающими ионами. Уменьшение энергии смещения атомов из регулярных положений означает увеличение концентрации первичных дефектов. Такой сценарий проанализирован в работах [320, 321], где и установлено, что ионизация материалов семейства  $A_3B_5$  (например, GaP) и  $A_2B_6$  (например, ZnSe) действительно приводит к увеличению до полутора раз концентрации первичных радиационных дефектов. Однако, такого рода эффект не обнаружен в Si и Ge. Другая возможность основана на том, что накопление вторичных дефектов, т.е. выход реакций взаимодействия между первичными дефектами, задается эффективностью "столкновений" реагирующих частиц, которая определяется диффузионной (в отсутствие дрейфа) подвижностью реагентов и сечением их взаимодействия. Специфические особенности диффузии в полупроводиках, отличающие ее от свободной в отсутствие внешнего электрического поля диффузии в диэлектриках и металлах, в значительной степени задаются взаимодействием диффундирующих частиц с электронами и дырками, т.е. взаимодействием атомной и электронно-дырочной подсистем [186, 322]. Эффективность взаимодействия двух полсистем полупроволиков определяется, в частности, наличием запрешенной зоны в энергетическом спектре электронов и возможностью появления в запрещенной зоне локальных уровней дефектов [317]. Наличие запрещенной зоны увеличивает время жизни электронных возбуждений, придавая таким образом электронной подсистеме полупроводника свойства резервуара энергии, которая может быть выделена в атомную подсистему. Появление локальных уровней в запрещенной зоне обуславливает более сильную по сравнению с металлами электрон-ионную связь. Взаимодействие атомной и электронной подсистем полупроводника проявляется [322] в перераспределении примеси по зарядовым состояниям, различающимся диффузионной подвижностью и сечением комплексообразования; в изменении концентрации дефектов-лоцманов, посредством которых осуществляется диффузия примеси (или самодиффузия); в существовании внутреннего электрического поля, создаваемого неравномерно распределенными примесными ионами, вторичными дефектами, электронами и дырками. Рассмотрим несколько примеров. Как известно (см., например, [240]), вакансии в Si могут находится в разных зарядовых состояниях, каждому из которых соответствует своя энергия активации миграции. В частности, энергия миграции  $E_m$  незаряженной вакансии  $E_m(V^\circ) = 0.219$  эВ, однократно отрицательно заряженной вакансии  $E_m(V^-) = 0.612$  эВ, двукратно отрицательно заряженной  $E_m(V^{=}) = 1.02$  эВ и положительно заряженной  $E_m(V^{+}) = 0.256$  эВ [323]. Заметим, что в формуле (1.30) (стр. 60) фигурирует другая энергия активации миграции вакансии в Si, равная 2.03 эВ, что дает для коэффициента диффузии при температуре порядка комнатной  $D_V \sim 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/сек. Эта величина, согласно [324], соответствует коэффициенту диффузии электронейтральной вакансии  $D_{V^{\circ}} = 2 \times 10^{-15} \text{ см}^2/\text{сек}$ в облучаемом протонами *p*-Si (КДБ-10). Однако, согласно той же работе [324], приобрети вакансия положительный заряд, ее коэффициент диффузии возрастет на три порядка  $D_{V^+} = 1.2 \times 10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек.}$  Существенное отличие обусловлено тем, что диффузия вакансий, как и многих других частиц, в облученном Si происходит в режиме сильного прилипания на различного типа ловушках [243]. Диффузия с прилипанием означает, что подвижные частицы захватываются неподвижными дефектами, образуя метастабильные комплексы. Просуществовав некоторое время, комплексы распадаются, частица освобождается и движется далее. Эффективный коэффициент диффузии с прилипанием может быть описан уравнением Аррениуса [325, 243]

$$D_{ef} = D_{o}^{ef} \exp\left(-E_a / kT\right), \qquad (3.1)$$

где

$$D_{o}^{ef} = \left( D_{o} \left/ 1 + \sum_{i=1}^{n} A_{i} \right) \exp \left[ \left( 1 \left/ 1 + \sum_{i=1}^{n} A_{i} \right) \sum_{i=1}^{n} \frac{A_{i}}{kT} (E_{c_{i}} - E_{k_{i}} - E_{m}) \right], \quad (3.2)$$

$$E_{a} = E_{m} + \left(1 \left/ 1 + \sum_{i=1}^{n} A_{i}\right) \sum_{i=1}^{n} (E_{c_{i}} - E_{k_{i}} - E_{m})A_{i} \right)$$
(3.3)

 А<sub>i</sub> = ≈<sub>i</sub>N<sub>i</sub> – безразмерный параметр, описывающий эффективность прилипания диффундирующей частицы на центр прилипания *i*-го типа с концентрацией центров N<sub>i</sub>,
 ≈<sub>i</sub> – константа равновесия, характеризуемая отношением скоростей прямой и обратной реакций (прилипанием и отрывом диффундирующей частицы)

$$\varkappa_i = a\sigma_i \exp\left[(E_{c_i} - E_{k_i} - E_m)/kT\right], \qquad (3.4)$$

$$\sigma_i = \sigma_{io} \exp\left[-(E_{k_i} + E_m)/kT\right], \qquad (3.5)$$

 $\sigma_i$  – сечение образования комплекса *i*-го типа,  $D_{\circ}$  и  $E_m$  – предэкспоненциальный фактор и энергия активации диффузии частицы без прилипания,  $E_{k_i}$  – барьер образования комплекса *i*-го типа с энергией связи комплекса  $E_{c_i}$ , *a* – постоянная решетки
Si. Численные расчеты [243] показали, что в подавляющем числе случаев в ионнооблученном Si выполняются условия сильного прилипания  $A \gg 1$ . Возвращаясь к вопросу о существенной зависимости коэффициента диффузии вакансий от их зарядового состояния, отметим, что формула (3.3), записанная впервые в [325] в виде  $E_a = E_m^{ef} + E_c^{ef} + E_k^{ef}$ , позволила объяснить не только указанную зависимость, но и разрешить т.н. "вакансионный парадокс" (см., например, [326]).

Соотношения (3.1)–(3.5) показывают, что эффективный коэффициент диффузии частиц в радиационно поврежденном Si зависит от параметров их взаимодействия с центрами прилипания. Параметры взаимодействия, в свою очередь, зависят от зарядового состояния диффузантов. Зарядовое состояние может быть изменено за счет создания некоторой концентрации неравновесных носителей заряда. Так, согласно [327], доля заряженных вакансий определяется положением электронного квазиуровня Ферми [ $V^-$ ]  $\approx$  [ $V^\circ$ ] exp[ $(E_V - E_{fn})/kT$ ], если  $|E_V - E_{fn}| > kT$ , где  $E_{fn}$ =  $E_{f\circ} - kT \ln(1 + \Delta n/n_\circ)$ ,  $E_V$  – уровень вакансии в запрещенной зоне,  $E_{f\circ}$  и n – равновесный уровень Ферми и соответствующая ему концентрация электронов,  $\Delta n$ – неравновесная добавка к концентрации электронов.

Изменение зарядового состояния диффузанта и ловушки или, в более общем случае, – реагирующих дефектов, изменяет скорость реакции между дефектами. Изменение скорости может быть обусловлено тремя причинами [328, 243] : (1) при захвате электронов (или дырок) на уровни дефектов изменяется энергия реагентов и продукта реакции; (2) изменяется энергия промежуточного комплекса, если он создает в запрещенной зоне систему (виртуальных) энергетических уровней; (3) изменяется кулоновское взаимодействие между заряженными дефектами, затрудняющее либо облегчающее (в зависимости от знака зарядов) сближение реагентов. Рисунок 3.1. иллюстрирует тот факт, что константы скорости образования комплексов из двух частиц в реальных зарядовых состояниях значительно меньше констант реакций между теми же частицами, но в электронейтральном состоянии. Приведем для справки значения констант  $K(A^{\circ}, B^{\circ})$  реакций между характерными для Si частицами [243] (предэкспоненциальные факторы даны в см<sup>3</sup>/сек, энергии активации – в эВ) : А-центр,  $K(V, O) \sim 1.1 \times 10^{-8} \mathrm{e}^{-0.35/kT}$ ,  $\sim 10^{-14} \mathrm{\, cm^3/cek}$  при 27°С ; Е-центр,  $K(V,P)\sim 5\,\times\,10^{-9}{\rm e}^{-0.23/kT},\,\sim\,5\,\times\,10^{-13}~{\rm cm}^3/{\rm cek}$ при 27°С ; дивакансия,  $K(V,V)\sim$  $7.2\times 10^{-8}{\rm e}^{-0.17/kT},\sim 7\times 10^{-11}~{\rm cm}^3/{\rm cek}$ при 27°С . Как видно, дивакансии образуются гораздо эффективнее, чем А- и Е-центры.

Приведенный материал однозначно показывает неразрывную связь диффузион-



Рис. 3.1.: Температурная зависимость отношения  $K(A^x, B^y)/K(A^\circ, B^\circ) \equiv K/K_\circ$  констант скорости образования комплекса [AB] из двух частиц A и B, находящихся в зарядовых состояниях x и y, соответственно, и нулевых зарядовых состояниях [243]. Кривая 1 построена по формуле  $K(V^=, V^\circ)/K(V^\circ, V^\circ) = 0.5e^{-0.18/kT}$ ;  $K(V^-, V^\circ)/K(V^\circ, V^\circ) = 0.5e^{-0.2/kT}$  (кривая 2);  $K(V^-, V^-)/K(V^\circ, V^\circ) = e^{-0.81/kT}$  (кривая 3);  $K(V^+, V^\circ)/K(V^\circ, V^\circ) = e^{-0.55/kT}$  (кривая 4);  $K(V^-, O^\circ)/K(V^\circ, O^\circ) = e^{-0.32/kT}$  (кривая 5);  $K(V^+, B^+)/K(V^\circ, B^\circ) = 0.5e^{-0.055/kT}$  (кривая 6); температурная зависимость отношения  $K(V^-, P^+)/K(V^\circ, P^\circ)$  близка к кривой (2). Температура в формулах дана в эВ.



Рис. 3.2.: Схематическое изображение изменения зонной диаграмы при подсветке (нижний рисунок), в случае пиннинга уровня Ферми хвостами плотности состояний в разупорядоченной области (PO).

ных процессов в ионно-облученном Si с образованием комплексов дефектов. Причем, при фиксированных условиях облучения возможно образование как метастабильных комплексов – то, что и является результатом прилипания диффузанта на ловушку, так и стабильных агломератов. Процессы миграции точечных дефектов и комплексообразования при участии генерированных радиационным воздействием электронно-дырочных пар дополнительно усложняются с ростом дозы имплантации и формированием в Si разупорядоченных областей (PO) и включений новых химических фаз.

С точки зрения электронно-дырочной подсистемы кремния, РО являются доминирующими по величине сечения центрами захвата носителей заряда и значительно уменьшают подвижность носителей. Например, сечение захвата РО неосновных носителей (электронов) в p-Si (1  $\Omega$ ·см) составляет  $\sigma_e \sim 5.6 \times 10^{-11}$  см<sup>2</sup>, а сечение захвата электрона на К-центр в том же материале всего  $1.5 \times 10^{-14}$  см<sup>2</sup> [329]. Отметим, что на фоне других типов дефектов К-центры практически определяют темп рекомбинации носителей в p-Si (по крайней мере, его сечение захвата электронов не уступает сечению захвата электронов на комплексы  $SiO_x$  (термодоноры), оцениваемому для p-Si как  $\sigma_e > 2 \times 10^{-15}$  см<sup>2</sup> [330]). Кроме эффективного захвата носителей, РО выступают и как эффективные центры рассеяния. Так, авторы [331] предсказали уменьшение подвижности  $\mu$  носителей по закону  $\mu \sim R^{-6}(N_1 + N_2)^{-2}$ , где R – радиус РО,  $N_{1,2}$  – концентрация примеси в РО и в Si (например,  $N_1$  это концентрация доноров в n-Si , а  $N_2$  – концентрация акцепторов в РО).

С точки зрения атомной подсистемы кремния, РО обуславливают особенности в протекании квазихимических реакций в кристалле. Дело в том, что РО обладают зарядом, задаваемым дефектами в их ядре и оболочке, и, кроме того, создают заметную деформацию в кристалле. Согласно [332, 333], РО представляют собой ядро из сгустка дивакансий и окружающей ядро оболочки, состоящей из комплексов вакансий с примесями. Аккомодация РО к окружению определяется неоднородностью их строения, локальными упругими и электрическими полями. Декорирование точечными дефектами, образование крупных комплексов привели бы к нулевому заряду РО при неизменных свойствах среды. Однако, под облучением, т.е. при изменении свойств среды, РО в силу внутренней стабильности обладают "инертностью" и оказываются заряженными относительно матрицы. Знак заряда определяется направлением движения уровня Ферми и начальным состоянием матрицы [333]. Например, достаточно "созревшие" в кремнии РО, согласно [334], обладают проводимостью *р*- типа с уровнем Ферми в них ~  $E_v$  + 0.40 эВ (независимо от типа Si). Различие в положении уровня Ферми в РО и окружающей матрице обуславливает появление потенциального барьера для заряженных частиц (вокруг РО возникает область пространственного заряда – опз). К примеру, РО в n-Si создают потенциальный барьер для основных носителей (электронов) и яму для неосновных (дырок). В p-Si барьер значительно ниже. Именно с различием высоты потенциального барьера вокруг РО, авторы [334] связывают наличие длинновременного (до нескольких часов при температуре от 0° до комнатной) спада фототока в ионно-облученном n-Si и отсутствие такого спада в p-Si. Однако заметим, что независимо от типа проводимости Si, высота барьера чувствительна к изменению плотности неосновных носителей заряда [334].

Пространственно неоднородное электростатическое поле, обусловленное заряженными РО совместно с неоднородным полем деформаций в кристалле, вызывает дрейф компонент пар Френкеля, генерированных ускоренными ионами, что сказывается на кинетике комплексообразования [335, 336]. Внутри РО, которая еше сохраняет кристалличность, но содержит близкое к критическому для аморфизации количество вакансионных дефектов, поле упругих деформаций распределено неоднородно, также как оно распрелелено и во всем ионно-облученном слое Si (линейный масштаб неоднородности механических деформаций в РО порядка ее радиуса ~ 0.01 мкм, а в ионно-облученном слое – порядка его толщины ~ 0.1-0.5 мкм). Так как в неоднородно деформированном кристалле возникает поляризация, пропорциональная градиенту деформации (флексоэлектрический эффект [337]), то создается дополнительный потенциал (к потенциалу, обусловленному зарядом на дефектах), который влияет на дрейф пар Френкеля. Согласно [336], в объеме матрицы Si вне PO флексоэлектрический эффект мал (недостаточно велика плотность дилатационных центров) и дрей точечных дефектов определяется сравнимыми по величине деформационным и электростатическим полями. Внутри РО концентрация основного типа дилатационных центров – дивакансий, превышает 10<sup>19</sup>см<sup>-3</sup>, что приводит к величине флексоэлектрического потенциала, сравнимой с величиной потенциала электростатического, обусловленного зарядом на дефектах [336]. Достаточно большая величина электрического потенциала внутри РО практически "экранирует" процессы дефектообразования в их объеме от внешних воздействий, к примеру, от фотовозбуждения полупроводника. Однако, сами РО влияют на процессы фотостимуляции дефектно-примесных реакций, происходящих вблизи их поверхности. Механизм такого влияния был рассмотрен Оксенгендлером [317]. Состоит он в следующем.

РО обладают свойством закреплять уровень Ферми (см., например, [338]). Закрепление или как говорят пиннинг уровня Ферми может существенно сказаться на выходе реакций комплексообразования вблизи РО при фотовозбуждении полупроводника [317]. Предположим, что вблизи РО происходит реакция образования бинарного комплекса [AB] из двух частиц A<sup>+</sup> и B<sup>-</sup> с разноименными зарядами (это может быть, к примеру, образование комплексов вакансия – донор, в частности, образование Е-центров, а кроме того реакция аннигиляции пары Френкеля, элементы которой могут иметь противоположные заряды [245]). Реакция описывается уравнением  $d[AB]/dt = K[A^+][B^-]$  с константой реакции  $K = 4\pi DR$  [24], где  $D = D_{A^+} + D_{B^-}$ – коэффициент диффузии,  $R = \min\{R_e, L_o\}$  – радиус захвата,  $R_e = e^2 / \varepsilon kT$  – радиус Онсагера, L<sub>o</sub> – расстояние, на котором теряется заряд хотя бы одного из компонентов из-за пересечения локальных уровней А и В уровнем Ферми (см. рис. 3.2.). Положением уровня Ферми вне РО можно управлять с помощью радиационной, в частности, оптической, накачки. В условиях накачки вместо длины L<sub>o</sub> будет фигурировать длина  $L(I) = L_{\circ} + \delta L$ . И, если  $L_{\circ} + \delta L < R_e$ , т.е.  $kT < e^2/(L_{\circ} + \delta L)$ , то константа реакции возрастет в  $\Delta K/K = 1 + \delta L/L_{\circ}$  раз. Заметим, что описанный сценарий разворачивается не только при возникновении РО, но и при формировании преципитатов SiO<sub>2</sub> в Si. Согласно исследованиям [339], граница раздела SiO<sub>2</sub> /Si обладает фиксированным положительным зарядом, так, что в опз происходит разделение нерановесных носителей, электроны оказываются в потенциальной яме, а дырки перемещаются по объему кристалла (ситуация, противоположная случаю PO).

Мы опять вернулись к проблеме преципитатов, в частности, преципитатов  $SiO_2$  в Si, которые появляется в результате внедрения в кристалл ионов кислорода. Однако, вспомним, что теперь мы интересуемся не столько ростом новой фазы, сколько поведением дефектов при внедрении в Si химически активных ионов. Проявится ли их химическая активность в процессе образования вторичных радиационных дефектов и вызовет ли она какие–либо особенности эффектов фотовозбуждения полупроводника по сравнению с накоплением дефектов при облучении Si ионами химически инертных элементов? Ответ на этот вопрос – впереди. Но, прежде чем перейти к его рассмотрению, обратимся к ситуации, казалось бы, более простой – накоплению вторичных радиационных дефектов в кристалле Si, не содержащем заметной объемной доли разупорядоченных областей (малые дозы имплантации). В упомянутом выше цикле работ по имплантации ускоренных ионов в условиях фотовозбуждения Si и, в частности, в работе [310], обнаружено подавление образования дивакансионных комплексов фотостимуляцией дефектно-примесных реакций. Построение физической модели подавления образования вакансионных комплексов и анализ приводящих к этому эффекту процессов и будет нашей ближайшей целью.

## 3.1 Модель фотостимуляции дефектно-примесных реакций в Si

Известно, что на границе облученного ускоренными ионами слоя с неповрежденным полупроводниковым кристаллом возникает электрическое поле, приводящее к перераспределению радиационных дефектов (например, в *p-Si*, облученном ионами  $As^+$ , высота потенциального барьера на указанной границе может изменяться от 0.08 до 0.26 В по мере увеличения степени легирования Si [308]). Изменение величины встроенного электрического поля может повлиять на пространственное распределение и природу дефектов в имплантированных полупроводниках. Это соображение легло в основу нового механизма ионизационно-стимулированного воздействия на радиационные дефекты, в частности, кристаллов Si [308]. Запуск нового механизма, т.е. изменение величины встроенного поля, осуществлялся дополнительной фотогенерацией электронно-дырочных пар в области спада распределения пробегов ускоренных ионов, где влияние собственного ионизирующего воздействия ионного пучка уже не существенно. Значительно подавив световым излучением встроенное электрическое поле, направленное к поверхности кристалла, и, следовательно, подавив дрейф отрицательно заряженных вакансий вглубь материала, авторы [308] продемонстрировали "сжатие" профиля концентрации дефектов вакансионной природы в *n-Si* (см. рис.1 в упомянутой работе). В дальнейшем, авторы [340] показали, что сценарий фотостимуляции дефектно-примесных реакций в Si разнообразен. В частности, дрейф вакансий вглубь кристалла *n-Si* в электрическом поле, изменяющемся в зависимости от условий ионной имплантации и фотовозбуждения, может усиливаться за счет уменьшения эффективности рекомбинации генерированных ускоренными ионами пар Френкеля. К примеру, еще до завершения рекомбинации и кластерообразования в *n-Si*, положительно заряженные междоузельные атомы дрейфуют во внутреннем поле к поверхности Si , а отрицательно заряженные вакансии – в объем кристалла. Подход, развитый авторами [340], можно классифицировать как изменение кинетики аннигиляции "генетических" пар Френкеля (см. введение к текущей главе). Однако, безотносительно к дискуссии об электрической активности междоузельных атомов Si (см., например, два обзора Вавилова [27] и [245]), эффект фотостимуляции не ограничивается изменением кинетики аннигиляции первичных радиационных дефектов, но приводит к заметным изменениям в кинетике отжига дефектов на постимплантационной стадии (см., например, конкретный вопрос о влиянии фотовозбуждения Si, проведенного на стадии имплантации ионов бора, на т.н. аут-диффузию бора при последующем отжиге пластин [340], или же общие положения о перспективах фототермических обработок Si пластин большого диаметра, обещающих вторую революцию в электронике двадцать первого века [341]).

Если дрейф в электрическом поле приводит к пространственному перераспределению только заряженных частиц, то дрейфу в поле механических напряжений подвержены все подвижные частицы. Вклад дрейфовой составляющей в диффузионные процессы особенно заметен при умеренных температурах полупроводников. Например, в работе [342] продемонстрировано уменьшение диффузионного потока атомов фосфора в результирующем упругом поле, вносимом в приповерхностный слой *Si* как самими атомами *P*, так и атомами *Ge*. А в работе [343] показано значительное изменение распределения вторичных радиационных дефектов при существовании в облучаемой области полупроводника постоянного и однородного силового поля (создаваемого, например, нанесенной на поверхность *Si* пластины пленки).

При развитии модели фотостимуляции дефектно-примесных реакций в Si, за отправную точку были приняты две работы – [343] и [340], дальнейшее развитие которых состояло в учете специфических особенностей ионно-облученных полупроводников : i) радиационные дефекты электрически активны и могут изменять свое зарядовое состояние; ii) упругие деформации вносятся в кристалл радиационными дефектами; электрическое поле создается всеми заряженными подвижными и неподвижными радиационными дефектами, а также свободными электронами и дырками; iii) повторяя распределение концентрации радиационных дефектов по глубине ионно-облученного слоя Si, силовые поля – упругое и электрическое – распределены неоднородно. Учет всех этих факторов в полной мере привел бы к немыслимо сложной задаче, решение которой, даже с привлечением современных счетных возможностей, вероятно, не позволило бы составить достаточно ясного представления о физической сути фотостимуляции накопления радиационных дефектов. Как говорится в книге замечательного физика Henry C. Van de Hulst [73] (стр. 137 издания на русском языке), "нередко физическое понимание сущности задачи приводит к цели быстрее, чем выводы из формального решения заданной системы уравнений". Поэтому, в работе [344] была выделена конкретная задача об образовании превалирующих радиационных дефектов вакансионного типа – дивакансий, и сформулирована существенно упрощенная модель их накопления в *n-Si*, которая, тем не менее, позволила составить физически ясную картину ранее экспериментально обнаруженного эффекта подавления образования дивакансий [310] в облучаемом ионами *Si*, происходящего за счет *in situ* фотовозбуждения полупроводника. Суть модели состоит в следующем.

В основной области формирования дефектов существуют немонотонные деформационное (см. Приложение 3.6.1) и электростатическое поля. На периферии этой области, где концентрация электронов и дырок сравнима с концентрацией дефектов и легирующей примеси, электростатический потенциал монотонно спадает, а деформации малы, либо медленно меняются со временем и по координатам. Интересуясь накоплением дивакансий и следуя подходу [345, 343], из всех вакансий учтены только избежавшие аннигиляции с междоузельными атомами кремния на стадии остывания» каскадов смещений, порожденных ускоренными ионами. Рекомбинация этих "выживших" вакансий с междоузельными атомами считается процессом маловероятным и, поэтому, обычно не учитывается. Заметим, что, акцентируя внимание на фотостимуляции дефектно-примесных реакций, возможно не учитывать наличие междоузельных атомов еще по одной причине – в многочисленных экспериментах изолированные междоузельные атомы Si при комнатной температуре не проявляют себя в качестве электрически активных центров [27]. Следуя давней и часто используемой схеме (см., например, [327]), предположим, что вакансии имеют два зарядовых состояния в *n-Si* : они появляются в кристалле с нулевым зарядом  $V^{\circ}$ ; приобретают отрицательный заряд  $V^{-}$ , захватив электрон; обратный переход в электронейтральное состояние реализуется при захвате дырки.

Изложенный сценарий накопления дивакансий в Si, облучаемом ускоренными ионами в условиях *in situ* фотовозбуждения электронной подсистемы полупроводника, может быть описан следующей системой уравнений химической кинетики

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = G_V R_V - \operatorname{div} \overline{J}_1 - 2\gamma_{11} N_1^2 - \gamma_{12} N_1 N_2 - q_{12} + q_{21}, 
\frac{\partial N_2}{\partial t} = -\operatorname{div} \overline{J}_2 - 2\gamma_{22} N_2^2 - \gamma_{12} N_1 N_2 + q_{12} - q_{21}, 
\frac{\partial N_W}{\partial t} = \gamma_{11} N_1^2 + \gamma_{12} N_1 N_2 + \gamma_{22} N_2^2$$
(3.6)

с нулевыми начальными условиями и граничными условиями, соответствующими

частично поглощающей поверхности. Здесь введены следующие обозначения :  $N_1$ – концентрация электронейтральных вакансий  $V^\circ$ , заряд которых обозначим через  $Z_1=0; N_2$  – концентрация однократно отрицательно заряженных вакансий  $V^-$ , чей заряд обозначим как  $Z_2=+1$  (заряд электрона принимаем равным +1),  $N_W$  – концентрация дивакансий безотносительно к их зарядовому состоянию, t – длительность ионной бомбардировки,  $G_V R_V$  – скорость генерации вакансий, избегших аннигиляции с междоузельными атомами Si при "остывании" каскада смещений (здесь  $G_V$  – скорость генерации пар Френкеля, а  $R_V$  – доля разделившихся вакансий и междоузельных атомов),  $\gamma_{ij}$  – кинетический коэффициент формирования дивакансий из двух моновакансий, находящихся в *i*-ом и *j*-ом зарядовых состояниях (i, j = 1, 2),  $q_{i\neq j}$  – интенсивность перехода вакансий из *i*-го в *j*-ое зарядовое состояние.

Поток вакансий в *i-ом* зарядовом состоянии дается формулой

$$\overline{J}_i = -D_i \overline{\nabla} N_i - \alpha_B D_i N_i \left( Z_i \overline{\nabla} \varphi - \Omega_i \overline{\nabla} G_{str} \right), \qquad (3.7)$$

где распределение электрического потенциала  $\varphi$ задается решением уравнения Пуассона

$$\Delta \varphi = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \rho \tag{3.8}$$

с плотностью распределения заряда  $\rho$ 

$$\rho = N_A - N_D + n - p + \tilde{Z}N + \tilde{Z}_W N_W.$$
(3.9)

Здесь  $D_i$  – коэффициент диффузии вакансий в *i*-ом зарядовом состоянии,  $\Omega_i$  – объем вакансии в *i*-ом зарядовом состоянии,  $G_{str}$  – распределение напряжений в матрице Si,  $\alpha_B = (k_BT)^{-1}$ ,  $k_B$ , T – постоянная Больцмана и абсолютная температура,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость Si,  $N_A$ ,  $N_D$ , n, and p – концентрация акцепторов, доноров, электронов и дырок, соответственно;  $\tilde{Z}$ ,  $\tilde{Z}_W$  – средний заряд вакансий и дивакансий, соответственно,

$$\tilde{Z} = \beta_1 Z_1 + \beta_2 Z_2, \qquad (3.10a)$$

$$\tilde{Z}_W = B_1 Z_1 + B_2 Z_2 + B_3 Z_3, \tag{3.10b}$$

 $\beta_i$  – вероятность заполнения вакансиями *i*-го зарядового состояния ( $Z_{i=1}=0, Z_{i=2}=1$ ; напомним, что заряд электрона e=+1);  $\beta_1 = N_1/N, \beta_2 = N_2/N, N \equiv N_1 + N_2$ ;  $B_i$  – вероятность заполнения дивакансиями *i*-го зарядового состояния (для дивакансий в *n*-Si *i*=1-3, т.е.  $Z_{i=1}=0, Z_{i=2}=1, Z_{i=3}=2$  при e=+1; формулы для функций заполнения см., например, в [199]). Уравнение Пуассона (3.8) должно быть дополнено граничными условиями, которые определяются условиями конкретного эксперимента. Например, простейшее из условий  $\varphi(z = 0, t) = \varphi_{\circ}$  и  $\varphi(z = h, t) = \varphi_{1}$ , где h– толщина пластины,  $0 \leq z \leq h$ , z – глубина мишени по нормали от поверхности. Если *Si* обрамлен диэлектрическими слоями, то граничные условия запишутся как  $\overline{\nabla}\varphi = \overline{\nabla}n = \overline{\nabla}p$ ; или же на границах, являющихся омическими контактами, граничные значения потенциала  $\varphi$  необходимо искать из условия квазинейтральности np=  $n_{int}^2$ ,  $\rho$ =0, где  $n_{int}$  – концентрация электронов в собственном полупроводнике (см., например, [346]).

Интенсивность перехода вакансий  $q_{i\neq j}$  между зарядовыми состояниями найдем, исходя из реакций перезарядки этих дефектов,

$$V^{\circ} + e \stackrel{k_e}{\underset{g_e}{\leftrightarrow}} V^-, \qquad V^- + h \stackrel{k_h}{\underset{g_h}{\leftrightarrow}} V^{\circ}, \qquad (3.11)$$

где  $k_e$  – скорость захвата электрона из зоны проводимости вакансией  $V^{\circ}$ ,  $g_e$  – скорость тепловой генерации электронов с уровня  $V^-$  в зону проводимости,  $k_h$  – скорость захвата дырки из валентной зоны центром  $V^-$ ,  $g_h$  – скорость термогенерации дырки в валентную зону с уровня  $V^{\circ}$ . Константы равновесия для этих реакций равны

$$K_1 = k_e - g_e = \frac{N_2}{N_1 n} \quad \text{if} \quad K_2 = k_h - g_h = \frac{N_1}{N_2 p}.$$
(3.12)

Далее по тексту будет использовано сокращенное обозначение  $\{n, p\}$ , которое надо заменять на n, если речь идет об электронах, и на p, если рассматривается концентрация дырок.

Для скоростей захвата и эмиссии носителей заряда известны соотношения (см, например, в [347])

$$k_e = \varkappa_n \beta_1 n, \qquad g_e = \varkappa_n \beta_2 n_d, \tag{3.13a}$$

$$k_h = \varkappa_p \beta_2 p, \qquad g_h = \varkappa_p \beta_1 p_d,$$
 (3.13b)

где  $\varkappa_{\{n,p\}} = \langle \sigma_{\{n,p\}} v_{\{n,p\}} \rangle$  – коэффициент захвата электронов и дырок,  $\sigma_{\{n,p\}}$  – сечение захвата,  $v_{\{n,p\}}$  – скорость носителей заряда, по которой проводится усреднение  $\langle \dots \rangle$ ;  $\{n,p\}_d$  – концентрация электронов в зоне проводимости или дырок в валентной зоне полупроводника при совпадении квазиуровня Ферми  $F_{\{n,p\}}$  с уровнем  $E_d$  кратностью вырождения  $\beta_{e,p}$ , создаваемым дефектом (вакансией) в запрещенной зоне, шириной  $E_g$  (см. пояснение в конце Приложения 3.6.3)

$$n_d = \frac{N_c}{\beta_e} \exp(-\alpha_B E_d), \qquad p_d = \frac{N_v}{\beta_p} \exp[\alpha_B (E_d - E_g)],$$

 $N_{c,v}$  – плотность состояний в зоне проводимости и в валентной зоне, соответственно (см. формулу (3.54) в Приложении 3.6.3). Характеристики уровней, вносимых изолированными вакансиями в запрещенную зону *Si* см. в обзоре [27], в книгах [ 348, 349] или в справочнике [350].

Используя соотношения (3.13), запишем для интенсивностей переходов  $q_{i\neq j}$ 

$$q_{12} = (k_e + g_h)N_1 = \beta_1(n\varkappa_n + p_d\varkappa_p)N_1, \qquad (3.14a)$$

$$q_{21} = (k_h + g_e)N_2 = \beta_2(n_d \varkappa_n + p \varkappa_p)N_2.$$
(3.14b)

Заметим, что вероятность заполнения вакансиями возможных зарядовых состояний  $\beta_i$  определена как  $\beta_i = N_i/N$ . В то же время, возможно явно связать её с концентрацией электронов (дырок), найдя отношение констант равновесия (3.12) реакций (3.11),

$$\frac{K_1}{K_2} = \left(\frac{N_2}{N_1}\right)^2 \frac{p}{n} = \left(\frac{N_2}{N_1}\right)^2 \left(\frac{n_{int}}{n}\right)^2 \exp(\eta_n - \eta_p)$$

или

$$\sqrt{\frac{K_1}{K_2}} \frac{n}{n_{int}} N_1 \exp\left[(\eta_p - \eta_n)/2\right] = N_2.$$
(3.15)

здесь использовано соотношение  $np = n_{int}^2 \exp(\eta_n - \eta_p)$ , где  $\eta_{\{n,p\}} = \alpha_B \zeta_{\{n,p\}}$ ,  $\zeta_n = F_n - E_c$  и  $\zeta_p = E_v - F_p$  – химический потенциал электронов и дырок,  $E_{c,v}$  – энергия на дне зоны проводимости и потолке валентной зоны. Соотношение (3.15) вместе с определением  $N = N_1 + N_2$  позволяют записать

$$\beta_1^{-1} \equiv \frac{N}{N_1} = 1 + \sqrt{\frac{K_1}{K_2}} \frac{n}{n_{int}} \exp\left[(\eta_p - \eta_n)/2\right], \qquad (3.16a)$$

$$\beta_2^{-1} \equiv \frac{N}{N_2} = 1 + \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} \frac{n_{int}}{n} \exp\left[(\eta_n - \eta_p)/2\right], \qquad (3.16b)$$

Система уравнений (3.6) должна быть дополнена двумя уравнениями для концентрации электронов и дырок, генерированных в полупроводнике ускоренными ионами и фотонами (подсветка)

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_{np}(z,t) - \operatorname{div}\overline{J}_n - k_e N_1 + g_e N_2, \qquad (3.17a)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_{np}(z,t) - \operatorname{div}\overline{J}_p - k_h N_2 + g_h N_1, \qquad (3.17b)$$

где  $G_{np}(z,t)$  – скорость генерации электронно–дырочных пар вдоль глубины мишени z; генерация обусловлена неупругими потерями энергии налетающих ионов и поглощенной в Si энергией подсветки. Плотности электронного и дырочного токов  $\overline{J}_{\{n,p\}}$  даются выражениями

$$\overline{J}_{\{n,p\}} = -D_{\{n,p\}}\overline{\nabla}\{n,p\} \mp \frac{\{n,p\}D_{\{n,p\}}}{\zeta_{\{n,p\}}}\overline{\nabla}\varphi + \frac{\xi_{\{n,p\}}}{K}\left(\overline{\nabla}G_{str}\right)\frac{\{n,p\}D_{\{n,p\}}}{\zeta_{\{n,p\}}}, \quad (3.18)$$

где знак минус соответствует току электронов, а положительный знак – описывает дырочный ток;  $D_{\{n,p\}}$  – коэффициент диффузии электронов и дырок, K – модуль всестороннего сжатия Si; численный коэффициент  $\xi_{\{n,p\}}$ , т.н. константа потенциала деформации, порядка энергии электрона во внешней атомной оболочке  $|\xi_{\{n,p\}}| \sim 1$ -10 (эв). Третье слагаемое в (3.18) имеющее сомножитель типа  $\zeta G_{str}/K$ , учитывает возникновение потоков носителей заряда, обусловленных неоднородным по глубине кристалла искривлением дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, что, в свою очередь, вызвано немонотонным распределением механических деформаций в ионно–облученном кристалле (см. Приложение 3.6.2).

## 3.2 Потоки вакансий при бомбардировке Si ускоренными ионами в условиях фотовозбуждения. Накопление дивакансий.

Проведем исследование на качественном уровне влияния неравновесных (фотогенерированных в том числе) носителей заряда на потоки вакансий, рожденных в Siускоренными ионами. Для этого в выражении (3.7), описывающем поток вакансий, рассмотрим второе слагаемое. Заметим, что фотовозбуждение непосредственно не влияет на распределение механических деформаций по глубине кристалла и, следовательно, не влияет на дрейф вакансий в поле механических напряжений, что дает возможность не рассматривать третье слагаемое в (3.7). Обозначая второе слагаемое в (3.7) как  $\overline{J}_i^{dr}$ , предполагая равенство коэффициентов диффузии вакансий в разных зарядовых состояниях  $D_1 \approx D_2 = D$ , используя определение среднего заряда вакансий (3.10а) и связь напряженности электрического поля с градиентом потенциала  $\overline{E}$  $= -\overline{\nabla}\varphi$ , запишем (напомним, что е = +1)

$$\overline{J}_1^{dr} + \overline{J}_2^{dr} \cong \alpha_B \overline{E} DN \tilde{Z}.$$
(3.19)

Предположим, что в полупроводнике выполняются условия локального диффузионно– дрейфового равновесия

$$\overline{J}_n - \overline{J}_p = 0. \tag{3.20}$$

Тогда, подставляя выражение для тока носителей заряда (3.18) в равенство (3.20), для напряженности электрического поля получим

$$\overline{E} \equiv \overline{E}_1 + \overline{E}_2 = \frac{1}{\sigma_{con}} \left( D_n \overline{\nabla} n - D_p \overline{\nabla} p \right) + \frac{1}{\sigma_{con}} \left( \frac{\xi_p}{\zeta_p} p D_p - \frac{\xi_n}{\zeta_n} n D_n \right) \frac{\overline{\nabla} G_{str}}{K}, \quad (3.21)$$

где электропроводность полупроводника

$$\sigma_{con} = \frac{nD_n}{\zeta_n} + \frac{pD_p}{\zeta_p} \tag{3.22}$$

(используя формулу Einstein  $D_n = (k_B T/e)\mu_n$ , где  $\mu_n$  – подвижность электронов, получим для  $\sigma_{con} \sim n\mu_n$  размерность электропроводности; e=+1). Из соотношения (3.21) следует, что динамика изменения напряженности поля E по глубине полупроводника задается распределением упругих напряжений. Поле  $E_1$  зависит от упругого поля неявным образом через градиент концентрации носителей заряда, а поле  $E_2$  – просто пропорционально градиенту упругих напряжений  $\overline{E}_2 \sim \nabla G_{str}$ . Поэтому, можно ожидать, что зависимость E = E(z) повторит зависимость  $G_{str} = G_{str}(z)$ . Тогда, учитывая, что градиент поля напряжений меняет знак при прохождении максимума распределения упругих деформаций по глубине Si, электрическое поле тоже сменит знак при переходе из одной части ионно-облученного слоя Si в другую его часть. В такой ситуации, "дырочный" заряд будет втягиваться в область E > 0, а "электронный" – в область E < 0 (напомним, что e = +1).

Рассмотрим аналитические оценки для напряженности полей  $E_1$  и  $E_2$ . Учтем при этом, что ионной имплантации свойственен высокий уровень инжекции носителей заряда. Поэтому, в оценках положим  $n \sim p$  и  $L_n \sim L_p$ , где  $L_{\{n,p\}}$  – линейный масштаб изменения концентрации электронов и дырок по глубине пластины Si. Предположение  $n \sim p$  при дополнительном упрощении  $m_n \sim m_p$ , где  $m_{\{n,p\}}$  – эффективные массы электронов и дырок, приводит к равенству химических потенциалов электронов и дырок  $\zeta_n \sim \zeta_p$  в невырождение Si может наблюдаться только на самой ранней стадии ионной имплантации, а затем радиационные дефекты компенсируют проводимость Si так, что она стремится к собственной проводимости материала (см. классификацию полупроводниковых материалов в работе Винецкого и Смирнова [ 351], а также см. работу [352]). В указанных упрощениях равенства (3.21) и (3.22) можно записать в следующем виде

$$E_1 \sim \frac{\zeta_n}{L_n} \frac{D_n - D_p}{D_n + D_p}, \qquad E_2 \sim \frac{\xi_p D_p - \xi_n D_n}{D_n + D_p} \frac{G_{str}}{K L_{str}},$$
 (3.23)

где  $L_{str}$  – масштаб изменения упругих напряжений по глубине z. Как видно, поле  $E_2$ не зависит от концентрации носителей заряда. Поэтому, исходя из первого равенства в (3.23), получаем оценку

$$E \sim \zeta_n / L_n, \tag{3.24}$$

подстановка которой в (3.19) дает следующее выражение для дрейфа вакансий (в безразмерном виде)

$$J^{dr} \equiv \left(\frac{DN}{L_n}\right)^{-1} \left(J_1^{dr} + J_2^{dr}\right) = \pm \alpha_B \tilde{Z} \zeta_n.$$
(3.25)

Здесь знаки плюс и минус относятся к областям облученного ионами слоя Si, в которых E > 0 и E < 0, соответственно. Подставляя выражения для среднего заряда вакансий (3.10a) и функции заполнения вакансиями зарядовых состояний (3.16) в уравнение (3.25), получим

$$J^{dr} \sim \eta_n \left[ \frac{1}{1 + n/n_{int} \exp(-\eta_n)} Z_1 + \frac{1}{1 + n_{int}/n \exp(\eta_n)} Z_2 \right], в области E > 0,$$
(3.26)

$$J^{dr} \sim -\eta_n \left[ \frac{1}{1 + n/n_{int} \exp(\eta_n)} Z_1 + \frac{1}{1 + n_{int}/n \exp(-\eta_n)} Z_2 \right], в области E < 0.$$
(3.27)

Здесь, напомним,  $\eta_n = \alpha_B \zeta_n$ . Подставляя формулу классической статистики для концентрации электронов (3.53) (см. Приложение 3.6.3) и учитывая неравенство  $n_{int}/N_c \ll 1$ , получим из (3.26) и (3.27) соотношения

$$-J^{dr} \sim Z_2 \operatorname{Ln} \frac{N_c}{n}$$
, в области  $E > 0,$  (3.28)

$$J^{dr} \sim \left[\frac{1}{1+n^2/(n_{int}N_c)}Z_1 + \frac{1}{1+n_{int}N_c/n^2}Z_2\right] \operatorname{Ln}\frac{N_c}{n}, \ в \ \text{области} \ E < 0.$$
(3.29)

Обсудим полученные оценки для дрейфа вакансий. Во-первых, из соотношения (3.28) видно, что подавляющее число вакансий в области E > 0 имеет заряд  $Z_2$ , т.е. вакансии заряжены отрицательно. Во-вторых, знак минус в левой части этого равенства означает, что вакансии  $V^-$  втягиваются в область E > 0 (напомним, что в принятом обозначении e=+1 "электронный" заряд должен выталкиваться из этой области). В третьих, поток вакансий  $V^-$  в область E > 0 логарифмически ослабевает при увеличении концентрации фотогенерированных электронов (концентрация дырок дается формулами (3.12) и (3.15)) и, следовательно, бо́льшая часть вакансий уходит на периферию ионно-облученного слоя. Если сравнить две интенсивности подсветки, то при бо́льшей из них поток вакансий  $V^-$  в область E > 0 меньше и, соответственно, больше уход вакансий на периферию.

Обратимся к области E < 0 и соответствующему ей соотношению (3.29). Рассмотрим два диапазона значений входящей в него комбинации  $n/\sqrt{n_{int}N_c} \gtrsim 1$ , где  $\sqrt{n_{int}N_c} \sim 2 \times 10^{14}$  см<sup>-3</sup> (300 K, Si). В каждом из двух диапазонов равенство (3.29) упрощается

$$J^{dr} \sim Z_2 \operatorname{Ln} \frac{N_c}{n}, \text{ если } n \gg \sqrt{n_{int} N_c},$$
(3.30a)

$$J^{dr} \sim Z_1 \operatorname{Ln} \frac{N_c}{n},$$
если  $n \ll \sqrt{n_{int} N_c}.$  (3.30b)

Полученные формулы показывают, что в области E < 0 средний заряд вакансий зависит от концентрации электронов, которая задается интенсивностью оптической накачки полупроводника при фиксированных параметрах ионной имплантации. При высокой концентрации электронов получаем для потока вакансий ту же формулу, что и в области E > 0 (отсутствие знака минус в (3.30а) компенсируется отрицательным знаком напряженности поля), т.е. вакансии, в большинстве своем отрицательно заряженные, втягиваются в область E < 0. При низкой концентрации электронов средний заряд вакансий стремится к нулю ( $Z_1=0$ ), т.е. бо́льшая часть вакансий не реагирует на фотовозбуждение. Оставшаяся часть заряженных вакансий дрейфует в электрическом поле, но поток их ослабевает с ростом концентрации электронов.

Основной результат анализа аналитических оценок, проведенных для потоков вакансий в *n-Si*, облучаемом ионами в условиях фотовозбуждения состоит в следующем. С ростом интенсивности фотовозбуждения основная доля вакансий приобретает отрицательный заряд и втягивается в центральную область ионно-облученного слоя *Si*. В таком случае, естественно ожидать уменьшения эффективности образования дивакансий из-за кулоновского отталкивания одноименно заряженных вакансий (см. кривую 3 на рис.3.1.).

Кроме основного результата, проведенный анализ позволяет сделать некоторые дополнительные выводы. Однако, для этого предварительно необходимо рассмотреть, также на качественном уровне, кинетику формирования вторичных радиационных дефектов, уже не ограничиваясь приближением малых доз имплантации, но сохраняя представление о немонотонных силовых полях в облученном слое Si.

Двигаясь по дозе ионов, разобьем весь процесс накопления радиационных дефектов на четыре стадии. Обычно рассматриваемые [353] (приведенные ниже численные оценки см. в той же книге) каскадный и посткаскадный этапы мы пропустим, т.к. фотовозбуждение Si если и играет на них роль, то незначительную – все определяется параметрами ионной имплантации и исходными свойствами материала. Дей-

ствительно, на каскадном этапе (длительностью ~ 0.01 псек) в локальной области матрицы (размер обычно оценивается как размер каскада, т.е. порядка 10 нм) возникает большое количество вакансий (порядка 100) и столько же междоузельных атомов с энергией ниже пороговой (для кремния ≤ 20 эВ). На тот же объем приходится порядка 10<sup>5</sup> несмещенных атомов, испытывающих интенсивные столкновения со смещенными. Если считать, что за время порядка нескольких периодов колебания атомной решетки (~ 0.1 псек) энергия, выделившаяся в каскаде, равномерно распределится между всеми атомами (~ 0.1 эВ/атом), то локальная область разогреется до  $\sim 10^3 {\rm K}$  (т.н. термовспышка) и в ней разовьется давление до  $10^4$  атм. "Газ" из междоузельных атомов будет интенсивно выдавливаться за пределы изначального каскада смещений. За время остывания каскада ( $\leq 100$  псек), междоузельные атомы разбегаются в область радиусом до 100 нм, оставляя в центре вакансионное ядро. С этого момента (после термализации междоузельных атомов) по классификации [353] начинается квазихимический этап накопления радиационных дефектов, переходящий в этап приспособления (аккомодации) РО к окружающей их матрице, которая, и ранее это уже было замечено, изменяет свои свойства по мере увеличения радиационной нагрузки. Именно эти два последних этапа мы подразделим на четыре стадии. Первая стадия. В области максимума упругих потерь имплантируемых ионов образуются изолированные вакансии и междоузельные атомы. Так как первичные дефекты уже находятся в немонотонных по координатам силовых полях (механическом и электрическом, задаваемыми вторичными дефектами и вакансионными ядрами с оболочками в том числе), то они зажаты в локальных областях, разделенных в пространстве. Здесь требуется пояснение следующего характера. Ранее мы однозначно связывали характерный пространственный масштаб силовых полей с толщиной облученного ионами слоя Si, которую оценивали как сумму среднего проективного пробега ионов и дисперсии пробегов. В реальности ситуация более сложная. На общем фоне изменения силовых полей в облученном слое Si, существует более мелкое зерно – вакансионные ядра с оболочками, которые также могут выступать как локальные области, имеющие немонотонные внутренние силовые поля. Эти поля приводят к выталкиванию междоузельных атомов и формированию, в основном, дивакансий, что и описывается системой кинетических уравнений (3.6), (3.7) и (3.17). При дальнейшем облучении концентрация дивакансий увеличивается. Локальные области малы, т.к. их размер соизмерим с линейным масштабом изменения знака градиента напряженности силовых полей. Поэтому, ансамбль простейших

комплексов дефектов быстро трансформируется в разупорядоченные области (РО). Одновременно, часть вакансий уходит на периферию. Ранние стадии формирования РО интенсивно изучались (см., например, применение метода ЭПР [187]) и изучаются по настоящее время. К примеру, смещение уровня дивакансий  $V_2^{(-/\circ)}$  ( $E_c$ -0.46 эВ) вглубь запрещенной зоны Si (- 0.68 эВ) объяснено авторами [354] как результат перекрытия волновых функций электронов, локализованных на дивакансиях, по мере локального уплотнения ансамбля этих простейших комплексов при увеличении дозы внедряемых в Si ионов (углубление уровня отвечает формированию PO и происходит вследствие добавления к энергии уровня одиночной дивакансии величины потенциального барьера между появляющейся РО и окружающей ее матрицей Si ). По мере созревания РО, кинетика их формирования определяется внутренними полями РО [328, 335, 336] (сравнительные оценки электростатических полей в облученной области Si и внутри РО см. в Приложении 3.6.3). Вторая стадия. На этой стадии облучения уже существуют РО вблизи максимума упругих потерь ионов и дивакансии на периферии. Внутренние поля РО и укрупнение этих областей приводят к дополнительной блокировке вновь генерируемых ионами точечных дефектов. Третья стадия. При дальнейшем увеличении дозы ионов, междоузельные атомы блокированы настолько, что вероятность их встречи с РО значительно выше вероятности ухода атомов на периферию. При поглощении междоузельных атомов часть дивакансий в PO отжигается. Высвободившиеся вакансии частично вновь образуют дивакансии, а частично уходят на периферию. В результате формируются на бывшей периферии новые РО (а не укрупняются старые) из частично отожженных старых РО и вновь созданных вакансий. Описанный процесс приведет к тому, что область, где существуют РО, расширяется, а область, где существуют дивакансии, - заглубляется. Четвертая стадия. Увеличивая и далее дозу имплантации, придем к пространственному перекрытию РО. Причем, деформация в слое сосредоточения РО может достигнуть такой величины, что энергия активации отжига дивакансий заметно уменьшится, что приведет к частичному отжигу РО и повышению концентрации дивакансий на периферии слоя (численную оценку уменьшения температуры отжига дивакансий в РО см. в Приложении 3.6.4).

Рассмотрим вновь четыре стадии накопления радиационных дефектов, но теперь обратим внимание на фотостимуляцию дефектно–примесных реакций. Последствия фотовозбуждения *Si* на первой стадии (по дозе) имплантации в кристалл ускоренных ионов нами уже рассмотрены (см. текст, следующий за формулами (3.30)). Повторим

основное, а затем обсудим влияние уровня легирования Si . Итак, по совокупности двух областей ( $E \ge 0$ ) на первой стадии с ростом интенсивности фотовозбуждения наблюдается уменьшение скорости введения дивакансий в области максимума упругих потерь ионов. Выход вакансий на периферию сначала может увеличиться, а затем будет падать (это определяется областью E > 0, т.к. выход вакансий из области E < 0 на периферию мад). Перейдем к такому фактору как уровень легирования. Как показано выше, и в области E > 0, и в области E < 0 (при высокой концентрации электронов) преимущественно отрицательно заряженные вакансии втягиваются в локальную область облученного слоя Si. Если концентрация примеси такова, что среднее расстояние между примесными атомами превышает размеры области локализации вакансий, то комплексы вакансия+примесь (V+П) не образуются. Поэтому, скорость введения этих комплексов будет нарастать с увеличением уровня легирования. При этом, чем больше интенсивность фотовозбуждения, тем больше должна быть конпентрация примеси, при которой начнется возрастание скорости введения комплексов V+П. В результате, с увеличением уровня легирования скорость введения комплексов V+П увеличится в области максимума упругих потерь энергии ионов. На периферии с увеличением уровня легирования концентрация комплексов также растет. т.к. вследствие увеличения напряженности электрического поля и среднего заряда вакансий (при подсветке) возрастает дрейф вакансий на периферию. Усиление оттока вакансий может привести и к увеличению скорости образования дивакансий на периферии. Кроме того, при увеличении интенсивности подсветки возрастает глубина залегания комплексов (вследствие увеличения напряженности электрического поля). На второй стадии накопление комплексов дефектов определяется внутренними полями РО и пиннингом этими областями уровня Ферми в окружающей матрице Si (см. рис. 3.2. на стр. 217 и относящийся к нему текст), так что влияние фотовозбуждения слабое, а влияние уровня легирования, вероятно, и вовсе не сказывается на выходе реакций между радиационными дефектами. На третьей и четвертой стадиях, в отношении частичного отжига РО, влияние интенсивности фотовозбуждения качественно аналогично влиянию на первой стадии; то же самое можно сказать и о влиянии уровня легирования на скорость введения комплексов V+П. Заметим только, что уровень легирования практически не влияет на скорость введения дивакансий в области максимума упругих потерь энергии ускоренных ионов.

На основе изложенной качественной модели и следующих из нее выводов прове-

дем анализ результатов экспериментов по исследованию влияния фотовозбуждения на выход реакций дефектообразования в ионно-имплантированном Si. Дальнейший план таков. В следующем разделе рассмотрим случай малых доз имплантации, затем перейдем к бо́льшим дозам и, завершая, вернемся вспять к экспериментам по ионно-лучевому синтезу в условиях фотовозбуждения.

## 3.3 Имплантация малых доз ионов в условиях фотовозбуждения Si

Исследование комплексообразования в случае имплантации малых доз ионов в условиях фотовозбуждения Si было нацелено на выяснение следующих вопросов : (1) какова роль химической природы ионов в образовании простейших комплексов первичных радиационных дефектов, порожденных этими же ионами; (2) зависит ли эффективность фотостимуляции дефектообразования от массы ионов и (3) интенсивности фотовозбуждения полупроводника. Естественно, что "начальные условия" по первичным смещениям атомов Si ионами различных химических элементов должны быть, насколько это возможно, одинаковыми.

Согласно общему руслу диссертационной работы и частным целям данного раздела, основная серия экспериментов состояла в имплантации ускоренных ионов  $N^+$  и  $O^+$  в Si обоих типов проводимости (КЭФ–20 и КДБ–20). Химическая активность ионов  $N^+$  и  $O^+$  оттенялась внедрением ионов инертного газа  $Ar^+$ . Кроме того, для выявления роли массы ионов в образовании вторичных радиационных дефектов была проведена дополнительная серия экспериментов, состоящая в облучении n-Si (КЭФ– 4.5) более широким набором ионов.

Перейдем к описанию конкретных условий экспериментов и рассмотрению их результатов. Серию пластин n-Si (КЭФ–20,  $2 \times 10^{14} P/cm^{-3}$ , КЭФ–4.5,  $10^{15} P/cm^{-3}$ , < 100 >) и p-Si (КДБ–20,  $6.5 \times 10^{14} B/cm^{-3}$ , < 100 >) облучали ионами различных химических элементов (см. Таблицу 1). Выбранные дозы и энергии ионов обеспечивали создание приблизительно одинакового количества первично смещенных атомов Si при практически совпадающих пространственных распределениях первичных точечных дефектов (см. рис. 3.3.(a,6,B)). Плотность ионного тока составляла 1–2.5  $hA/cm^2$ . Ионная имплантация проводилась в образцы, поддерживаемые при комнатной температуре (300 K), либо резистивно нагретые до 600 K (нагрев осуществлялся непосредственным контактом пластин с поверхностью медной печки). Некоторые образцы поддерживались при промежуточной температуре, равной 450 K. Фотовоз-

	Macca	Энергия	Rp,			Доза ионов,
Ион	иона	(кэВ)	ΔRp	вак/ион	вак/(ион.см)	см <sup>-2</sup>
	(а.е.м.)		(A)			
He <sup>+</sup>	4	15	1697	66	$4 \times 10^{6}$	$1.2 \times 10^{12}$
			647			
$C^+$	12	60	1708	281	$1.6 \times 10^7$	2.9×10 <sup>11</sup>
			486			
$N^+$	14	70	1670	345	$2 \times 10^{7}$	2.4×10 <sup>11</sup>
			487			
$O^+$	16	75	1655	423	$2.5 \times 10^{7}$	2×10 <sup>11</sup>
			487			
Ne <sup>+</sup>	20	85	1646	600	3.5×10 <sup>7</sup>	1.55×10 <sup>11</sup>
			533			
Si <sup>+</sup>	28	110	1660	965	5.8×10 <sup>7</sup>	9.6×10 <sup>10</sup>
			567			
$Ar^+$	40	165	1685	1330	8×10 <sup>7</sup>	$7 \times 10^{10}$
			500			
Ge <sup>+</sup>	74	240	1668	2676	$1.6 \times 10^{8}$	3.48×10 <sup>10</sup>
			533			

Таблица 1: Параметры имплантации ионов. Средний проективный пробег ионов Rp, дисперсия пробегов  $\Delta Rp$ , общее число вакансий, произведенных при торможении одного иона, а также число вакансий, произведенных ионом на единичном пробеге (в частности, на 1 см), рассчитаны по программе TRIM.



Рис. 3.3.: Расчет по программе TRIM распределений концентрации внедренных ионов (а), объемной плотности упругих (б) и ионизационных (в) потерь энергии ионов (параметры ионной имплантации см. в Таблице 1). Линии на рис. (в) иллюстрируют спад интенсивности светового потока по глубине x от поверхности Si, рассчитанный по формуле  $I = I_0 e^{-ax}$ , где  $a = 10^{-5}$  см<sup>-1</sup> (кристаллический Si); сплошная линия  $I_0 = 4$  мВт/см<sup>2</sup>, пунктир – 10 мВт/см<sup>2</sup>, точечная линия – 25 мВт/см<sup>2</sup>.

буждение образцов во время ионной имплантации осуществлялось с помощью ртутной лампы (см. рис. 2.37. Приложения 2.6.6). Плотность мощности светового потока на поверхности мишени составляла 4, 10, 17 и 25 мВт/см<sup>2</sup>. Согласно [308], температура *Si* при ионной имплантации увеличивается за счет подсветки не более чем на 15°C при плотности мощности светового излучения  $I_{\circ} = 60$  мВт/см<sup>2</sup>. Поэтому предполагалось, что менее интенсивная подсветка мишень практически не греет.

Параметры облучения, а именно, температура мишени, доза, энергия и плотность тока ионов, обеспечивали накопление в Si только простейших радиационных дефектов (насколько это возможно при внедрении тяжелых ионов – ионов с атомной массой, большей чем у кремния). Действительно, эффективная аккумуляция радиационных дефектов в приповерхностном слое облучаемого ускоренными ионами Si, укрупнение дефектов с последующей, при достаточной радиационной нагрузке, трансформацией кристаллического слоя в аморфное состояние происходит при температуре Si, не превышающей  $T_{cr} \sim 200^{\circ}$ С (см., например, рис. 1.16. на стр. 98 или же работу [355]) о химически активных ионах типа  $O^+$  и  $N^+$ ). С точки зрения температурного режима, в наших экспериментах реализованы оба варианта накопления дефектов – как при  $T_{imp} = 300$ К  $< T_{cr}$ , так и при  $T_{imp} = 600$ К  $> T_{cr}$ , а кроме того реализован и пограничный случай  $T_{imp} = 450$ К  $\leq T_{cr}$ .

Однако, эффективного накопления дефектов не происходило даже в случае  $T_{impl} <$  $T_{cr}$  и даже для тяжелых ионов. Причина рассмотрена в общем случае в первой главе диссертации, здесь же приведем конкретные оценки. Как известно [356, 357, 358], индивидуальный ион массой менее 100 а.е.м. и кинетической энергии менее 200 кэВ создает в Si либо простейшие дефекты (вакансии и междоузельные атомы), либо пространственно разделенные, невзаимодействующие и не аморфные области разупорядочения (РО). Перекрытие отдельных РО, приводящее к их укрупнению и трансформации в аморфное состояние, происходит, начиная с доз  $10^{13} - 10^{14}$  см<sup>-2</sup> (см., например, [26]). Эти слова можно облечь в цифры. Согласно [174], линейные упругие потери энергии иона, меньшие 15 эВ/(Å·ион), обуславливают генерацию исключительно точечных дефектов; объемные упругие потери энергии иона, лежащие в диапазоне от  $1.5 \times 10^{19}$  до  $10^{21}$  кэ $B/cm^3$ , говорят о возможности формирования PO одним ионом, причем, накопление вторичных дефектов интенсифицируется взаимодействием первичных дефектов из разных каскадов. Удельные потери свыше 10<sup>21</sup> кэВ/см<sup>3</sup> приводят к локальной аморфизации Si отдельным ионом. Из рис. 3.3.(a) можно оценить удельные потери ионов : если для всей дозы они составляют, например,  $G \approx 3 \times 10^{20}$  эВ/(мкм<sup>3</sup>·сек), то на один ионов (скажем на не столь тяжелый как ион кислорода) приходится ~ 5 × 10<sup>19</sup> кэВ/см<sup>3</sup>, т.е. удельные упругие потери лежат в диапазоне потерь, обуславливающих появление РО (для ионов потяжелее это выполняется заведомо). В то же время, энергия, выделяемая ионами в упругих и, вообще говоря, в неупругих столкновениях с атомами мишени, – не единственный фактор, определяющий характер накопления дефектов материала. Не надо забывать и о плотности тока ионов, при малых значениях которого (меньших некоторой критической величины  $j^*$ ) замедляется накопление вакансионных дефектов, т.к. подавляется взаимодействие вакансий из разных треков. Согласно теоретическим результатам [359, 360], нижняя оценка критического тока ионов составляет  $j^* \sim 100$  нА/см<sup>2</sup> (при выбранной в экспериментах температуре Si). Как сказано выше, плотность тока в экспериментах была на два порядка меньше.

Облученные пластины исследовались методом DLTS (в русской транскрипции  $HEC\Gamma Y$  – нестационарная емкостная спектроскопия глубоких уровней ( $\Gamma Y$ )) по стандартной методике, физическую основу которой составляет изменение скорости эмиссии носителей заряда с ГУ с изменением температуры [361, 362]. Для проведения измерений на лицевой стороне облученных образцов методом термического распыления в вакууме (Au на n-Si и Al на p-Si) формировали барьеры Шоттки, а на тыльной – омические контакты. Спектры DLTS измеряли при постоянном обратном смещении  $\mp V_r$  и амплитуде импульса заполнения  $\pm V_i$  для *n*- и *p*-S*i*, соответственно. В разных измерениях величины  $V_r$  и  $V_i$  составляли :  $|V_r| = |V_i| = 1$  B;  $|V_r| = 1$  B,  $|V_i|$  $= 0.85 \text{ B}; |V_r| = |V_i| = 2 \text{ B}.$  Амплитуда импульса заполнения (частота следования импульсов 25 Гц) никогда не превышала по модулю обратное смещение. При использованных уровнях легирования и величин обратного смещения ширина опз составляла, например, для образцов n-Si с удельным сопротивлением 20  $\Omega$  см, приблизительно 3 мкм. Во всех случаях сканируемая область уверенно перекрывала не только слой непосредственного торможения и останова ионов, но и более глубокую область Si, в которой, согласно оценкам [360], существенны величины потоков вакансий из приповерхностного слоя Si . Две амплитуды заполняющего импульса применены для определения положения дефектов относительно поверхности пластины.

По поводу пространственного положения дефектов, перезарядка которых определяла изменение емкости сканируемого слоя и, следовательно, амплитуду измеряемого в методе DLTS сигнала, необходимо заметить следующее. В силу соотношения между относительно малой величиной среднего проективного пробега ионов (Rp ~ 160 нм), концентрацией основных носителей заряда ( $10^{14} - 10^{15}$  см<sup>-3</sup>) и точностью измерения методом вольт-фарадных (C–V) характеристик встроенного потенциала барьера Шоттки с дополнительным осложнением в виде возможной компенсации радиационными дефектами проводимости тонкого (относительно Rp) приповерхностного слоя Si, основной вклад в спектры DLTS, вероятно, вносили дефекты, лежащие в более глубоких слоях Si, чем область торможения ионов.

Большинство пиков, обнаруженных на приведенных далее по тексту спектрах DLTS, известны и ассоциированы с известными же дефектами (см., например, сводную таблицу в справочнике [350] или в книге [349]). Среди них,

(n—Si) <u>А-центры</u> (вакансия-кислород V - O) – создают ГУ  $E_c$  - 0.18 эВ; соответствующий пик на спектрах DLTS обозначен как  $E_1$ ; <u>дивакансии</u>  $V_2$  в элетронейтральном состоянии  $V_2^{(-/\circ)}$  создают уровень  $E_c$  - 0.46 эВ, проявляющийся на спектрах в в виде пика в районе 220 К; пик обозначен как  $E_2$ ; в этот же пик дают вклад и т.н. Ецентры (фосфор-вакансия) (уровень  $E_c$  - 0.45 эВ), если температура Si ниже 150°C (при бо́льших температурах Е-центры отжигаются, см., например, стр.283 [350]); заряженные <u>дивакансии</u>  $V_2^{(=/-)}$  создают уровень  $E_c$  - 0.23 эВ, проявляющийся на спектрах в в виде пика в районе 125 К; пик обозначен как  $E_4$ ; <u>мультивакансионные</u> комплексы с энергией соответствующего им уровня  $E_c$  - 0.5 эВ; пик  $E_3$  на спектрах; (p—Si) <u>пик</u>  $H_1$  – "мелкая" ловушка  $E_v$  + 0.1 эВ для дырок ассоциируется с парами  $Fe_i$ - $B_s$  (индексы *i* и *s* означают атом в междоузельном и замещающем положениях, соответственно) [363, 364]; <u>пик</u>  $H_2$  – комплексы V + O + B, вносящие уровень  $E_v$  + 0.28 эВ [365]; <u>пик</u>  $H_3$  – К-центры (V + O + C) или комплексы  $C + V_2 + O$ , вносящие уровень  $E_v$  + 0.38 эВ [366].

Спектры DLTS облученных образцов *Si* представлены на рис. 3.4.–3.7.. В таблицах 2 и 3 приведены значения концентраций комплексов дефектов, нормированные на концентрации основных носителей заряда.

По поводу данных, представленных на рисунках и в таблицах, сделаем следующее пояснение. В спектрах DLTS образцов обоих типов проводимости зачастую появлялись пики обратной полярности (аномальные), несмотря на то, что инжекция неосновных носителей заряда из барьера Шоттки была исключена, т.к. в измерениях амплитуда заполняющего импульса не превышала величины обратного смещения. В основной серии экспериментов, выполненных на n-Si с удельным сопротивлением 20  $\Omega$ ·см, амплитуда аномальных пиков была либо пренебрежимо мала по сравнению с амплитудой обычных пиков, как в случае имплантации ионов  $N^+$  или  $O^+$ , либо ано-

			n-Si (КЭ	Φ-20, <100>	»)			
Ион	T <sub>impl</sub> ,	impl, I, Пики на спектрах DLTS						
	K	мВт/см <sup>2</sup>	$E_1$	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	$E_4$	E <sub>1+2+3</sub>	
O <sup>+</sup>	300	0	0.001	0.062	0.010	-	0.073	
		4	6e-4	0.091	0.0103	-	0.101	
	600	0	7.5e-4	0.025	0.007	-	0.033	
		4	0.0023	0.060	0.0059	-	0.068	
$N^+$	300	0	-	0.102	-	-	0.102	
		4	-	0.174	-	-	0.174	
	600	0	-	0.032	-	-	0.032	
		4	-	0.320	-	-	0.320	
$Ar^+$	300	0	0.025	0.075	0.010	0.001	0.110	
	600	0	0.022	0.054		0.012	0.088	
			p-Si (КД	Б-20, <100>	•)			
Ион	T <sub>impl</sub> ,	л, I, Пики на спектрах DLTS						
	ĸ	мВт/см <sup>2</sup>	$H_1$	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>1+2+3</sub>		
O <sup>+</sup>	300	0	0.002	0.057	0.0152	0.074		
		4	0.038	0.045	0.029	0.112		
	600	0	0.003	0.16	0.0095	0.173		
		4	0.0015	0.076	0.010	0.088		
$N^+$	300	0	*	*	*			
·		4	*	*	*			
	600	0	0.0019	0.053	0.036	0.091		
$\operatorname{Ar}^{+}$	300	0	0.001	0.100	0.035	0.136		
	600	0	0.0013	0.100	0.0345	0.136	1	

Таблица 2: Отношение концентрации дефектов, вносящих в запрещенную зону nи p-Si глубокие уровни  $E_i$  и  $H_i$ , соответственно, к концентрации основных носителей заряда (параметры ионной имплантации см. в Таблице 1). Знак "\*" означает значительную интерференцию нормального и аномального пиков.

n-Si (КЭФ-4.5, <100>)									
Ион	T <sub>impl</sub> ,	I,	Пики на спектрах DLTS						
	ĸ	мВт/см <sup>2</sup>	E <sub>1</sub>	$E_2$	E <sub>3</sub>	$E_4$	E <sub>1+2+3</sub>	Einvers	
He <sup>+</sup>	300	0	4.5e-4	0.105	-	5e-4	0.105	-	
		25	0.0014	0.074	-	0.02	0.075	-	
	450	0	0.0025	0.18	-	0.0013	0.183	-	
	600	0	7.7e-4	0.038	-	7.1e-4	0.039	0.006	
		25	0.0011	0.16	-	0.0013	0.161	-	
C+	300	0	-	0.053	-	4.5e-4	0.053	-	
		25	-	0.085	-	8e-4	0.085	-	
	600	0	*	*	-	*	*	0.028/0.032	
		4	2.2e-4	-	-	3.3e-4	2.2e-4	/0.016	
		10	4.7e-4	0.076	-	4.4e-4	0.076	-	
		25	-	0.0546	-	3.5e-4	0.055	-	
Ne <sup>+</sup>	300	0	0.017	0.17	-	0.0031	0.187	-	
		4	0.0192	0.192	-	0.0042	0.211	-	
		10	0.0202	0.172	-	0.0041	0.192	-	
		25	0.0184	0.165	-	0.0040	0.183	-	
	450	0	0.044	0.155	-	0.011	0.199	-	
	600	0	0.026	1e-4	-	-	0.026	0.02/0.031	
		4	0.04	0.069	-	0.0023	0.109	0.06	
		10	0.036	0.077	-	0.0025	0.113	0.03	
		25	0.039	0.12	-	0.0031	0.159	0.02	
$\operatorname{Ar}^{+}$	300	0	5e-4	0.06	-	-	0.06	-	
		25	5.9e-4	0.056	-	3.8e-4	0.057	-	
	450	0	0.0026	0.042	-	0.0012	0.045	-	
		4	0.002	0.019	-	0.0011	0.021	-	
		10	0.0017	0.023	-	6.9e-4	0.025	-	
	600	0	4.2e-4	*	0.0019	2.8e-4	*	0.0427	
		4	5.7e-4	~0.009	0.0047	4.2e-4	~0.014	0.0334	
		10	-	*	0.0093	-	*	0.029	
		25	5.5e-4	~0.019	0.008	3.8e-4	~0.028	0.018	
Ge <sup>+</sup>	300	0	0.021	0.1	-	0.0034	0.121	-	
		25	0.0195	0.083	-	0.0038	0.103	-	
	600	0	0.037	~0.081	-	0.014	~0.118	0.04	
		25	0.039	~0.081	-	0.015	~0.120	0.04	

Таблица 3: Отношение концентрации дефектов, вносящих в запрещенную зону *n-Si* глубокие уровни ("нормальные"  $E_i$ , где i=1-4, и аномальные  $E_{invers}$ ) к концентрации основных носителей заряда (параметры ионной имплантации см. в Таблице 1. Прочерк "-" в ячейке таблцы означает отсутствие пика на спектре (амплитуда пика менее  $10^{-4}$ ); "\*" – значительная и " " незначительная интерференция нормального и аномального пиков. В некоторых случаях от инверсного пика, наблюдаемого при ~ 180 K, отделяется второй пик (~ 205 K). Поэтому, амплитуды  $E_{invers}$  приведены, в общем случае, в виде  $A_{180K}/A_{205K}$ .

мальные пики отсутствовали вовсе, как при облучении ионами  $Ar^+$ . Иначе обстояло дело в дополнительной серии экспериментов, выполненной на Si марки КЭФ-4.5, где полный анализ формирования дефектов и, в частности, незаряженных дивакансий (вкупе с Е–центрами) оказался невозможным. В спектрах DLTS образцов, облученных при 600 К без подсветки, в диапазоне 180-210 К появлялся аномальный пик, интерферирующий с дивакансионным пиком, наблюдаемым при 220 К. В некоторых случаях наблюдалось расщепление максимума основного аномального пика на два. Температурное положение основного максимума соответствовало наблюдаемому в *p*-*Si* пику, обусловленному формированием дефектов вакансионного типа, содержащих кислород и углерод (К-центры).

Появление в спектре DLTS диода Шоттки пика, связанного с ловушками неосновных носителей, говорит о нестандартной модели релаксации емкости структуры. По стандартной модели [361] зарядовое состояние ловушек неосновных носителей не изменяется при приложении к барьеру заполняющего импульса и последующей релаксации; следовательно, они не вносят вклад в изменение емкости и не наблюдаются при измерениях. Отклонение от стандартной модели могут обусловить, к примеру, два следующих фактора : (а) высокое последовательное сопротивление материала [ 367] и (б) высокий барьер Шоттки. В недавней работе [368] показано, что при достаточной высоте барьера уровень Ферми пересекает глубокий уровень акцептора, что и задает разное зарядовое состояние акцепторов в области диода до и после пересечения. В наших экспериментах, вероятно, актуален случай высокого барьера : дефекты, ответственные за появление аномальных пиков всегда располагались ближе к поверхности, чем дефекты, обуславливающие появление нормальных пиков (это было показано при приложении обратного смещения, например, -1 В и амплитуде импульса заполнения +0.85 В).

Как видно из рис. 3.4.(а), спектр DLTS, соответствующий  $n - Si(O^+)$  содержит три пика (далее по тексту будем использовать сокращение типа  $k - Si(M^+)$ , говорящее о том, что рассматривается электронный (k = n) или дырочный (k = p) кремний, облученный ионами  $M^+$ ). В то же время, в спектре  $n - Si(N^+)$  не обнаружено ни характерного для А-центров пика  $E_1$ , ни пика  $E_3$ , отвечающего мультивакансионным комплексам, а наблюдался единственный пик, соответствующий глубокому уровню  $E_2$ , ассоциированному с незаряженной дивакансией (см. верхнюю часть Таблицы 2). Однако, концентрация электрически активных центров, вносимых ионами  $N^+$ , выше суммарной концентрации дефектов, порождаемых не только ионами  $O^+$  (см. правую



Рис. 3.4.: Спектры DLTS образцов n-Si (а,в,г) и p-Si (б) с удельным сопротивлением 20  $\Omega$ ·см, облученных ионами  $O^+$  (а,б) и  $Ar^+$  (в,г). Дозы и энергии ускорения ионов приведены в Таблице 1. Исключением является спектр (г), снятый с n-Si, облученного дозой  $2 \times 10^{11} \text{ Ar}^+/\text{см}^2$ . Кривые 1 и 2 соответствуют случаю внедрения ионов при температуре образцов  $T_{impl}$ = 300 и 600 К без подсветки; кривая 3 –  $T_{impl}$ = 300 К при подсветке  $I_0$ = 4 мВт/см<sup>2</sup> (а,б) и 17 мВт/см<sup>2</sup> (г); а также  $T_{impl}$ = 600 К при  $I_0$ = 10 мВт/см<sup>2</sup> (в).





Рис. 3.5.: Спектры DLTS образцов n-Si (КЭФ-4.5), облученных ионами  $He^+$  и C<sup>+</sup> в обычных условиях (кривые 1) и при *in situ* подсветке (кривые 2–4). Дозы и энергии ускорения ионов даны в Таблице 1. Тип ионов и температура образцов при облучении приведены на графиках. Кроме того, на графиках показана интенсивность подсветки в единицах мВт/см<sup>2</sup>, а рядом в скобках – номер соответствующей кривой.





Рис. 3.6.: Спектры DLTS образцов n-Si (КЭФ-4.5), облученных ионами  $Ne^+$ ,  $Ar^+$  и  $Ge^+$  (детали см. в подписи к рис. 3.5.).



Рис. 3.7.: Спектры DLTS образцов *p-Si* (КДБ-20), облученных ионами  $Ar^+$  с дозой  $7 \times 10^{10}$  см<sup>-2</sup> и энергией 150 кэВ : (а) температура *Si* при ионной бомбардировке  $T_{impl}$ = 300 K (кривая 1) и 600 K (кривая 2); (б)  $T_{impl}$ = 300 K (кривые 1–3), 600 K (кривые 4–6); интенсивность подсветки : кривые 1 и 4 – без подсветки, кривая 2 (4 мВт/см<sup>2</sup>), кривые 3 и 5 (10 мВт/см<sup>2</sup>), кривая 6 (25 мВт/см<sup>2</sup>).



Рис. 3.8.: Зависимость от массы ионов отношения амплитуд пиков, отвечающих дивакансиям (а,г), А-центрам (б) и сумме амплитуд всех пиков (в) на спектрах образцов *n-Si* и соответствующих имплантации с *in situ* фотовозбуждением (4 мВт/см<sup>2</sup>) *Si* (амплитуда  $A_{light}$  на рис.(а)–(в) и кривая 2 на рис.(г)) и в обычных "темновых" условиях (амплитуда  $A_{dark}$  на рис.(а)–(в) и кривая 1 на рис.(г)) при температуре образцов  $T_{impl}$ = 300 K (O на рис.(а)–(в) и  $A_{300}$  на рис.(г)) и 600 K ( $\Box$  на рис.(а)–(в) и  $A_{600}$  на рис.(г)).



Рис. 3.9.: Зависимость от интенсивности подсветки амплитуд пиков, отвечающих дивакансиям  $E_2$  (кривая 1), А-центрам  $E_1$  (кривая 2), мультивакансионным комплексам  $E_3$  (кривая 3) (рис.(а)), а также амплитуд пиков  $H_2$  комплексов V - O - B (кривая 1) и К-центров  $H_3$  (кривая 2) (рис.(в)) на спектрах DLTS образцов n-Si (а) и p-Si (в), облученных ионами  $Ar^+$  при  $T_{impl}=300$  K; рис.(б) – аналогичная зависимость концентрации А-центров (в ед. концентрации свободных электронов) в n-Si (4.5  $\Omega$ ·см), облученном ионами  $Ne^+$ .

колонку Таблицы 2), но и ионами  $Ar^+$  (см. рис. 3.4.(в) и ту же правую колонку таблицы), несмотря на то, что спектр  $n - Si(Ar^+)$  имеет не только три пика (рис. 3.4.(в)), как и в случае  $n - Si(O^+)$  (рис. 3.4.(a)), но и еще один дополнительный пик  $E_4$ (этот пик более отчетливо виден на рис. 3.4.(г)). Действительно, при пренебрежимо малом различии в концентрации примесей между образцами n - Si, облученными ионами  $O^+$  и  $N^+$  (в исходных образцах содержится  $\sim 7 \times 10^{17} O \text{ см}^{-3}$ , а в максимуме распределения пробегов ионов концентрация кислорода порядка  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>), наблюдается (см. Таблицу 2) значительное различие в концентрации А-центров минимум на порядок величины (точность метода DLTS составляет  $10^{-4}$ ). Безусловно, метод DLTS позволяет следить только за электрически активными дефектами, составляющими лишь частью полного количества радиационных дефектов кремния. Естественно предположить, что эта особенность метода (по сути единственного при столь малых дозах имплантации) объясняет наблюдаемое в эксперименте бо́льшее суммарное количество радиационных дефектов при облучении *n-Si* азотом по сравнению с кислородом или же более тяжелыми ионами (см. Таблицу 3). Другое объяснение, данное в работах [369, 370], – различие в химической природе имплантируемых элементов обуславливает и различие в накоплении вакансионного типа дефектов в Si (см. рис. 3.8.(в)). Роль химической активности имплантируемых частии была замечена уже почти как двадцать лет назад, в работе по облучению Si ионами  $H^+$  и  $He^+$  [371]. К такому же выводу недавно пришли и авторы работы [355], следившие, в силу условий их экспериментов, за полным количеством вакансионных дефектов, формирующихся в Si, облученном ионами  $N^+$ ,  $O^+$ ,  $Ne^+$  и  $Mq^+$  – азот приводил к формированию максимального количества вакансионных дефектов.

В нижней части Таблицы 2 приведены концентрации глубоких уровней в p - Si. Согласно этим данным принципиального отличия в спектрах DLTS образцов, имплантированных ионами  $O^+$  и  $Ar^+$  отмечено не было : в обоих случаях наблюдались одни и те же типы радиационных дефектов. Спектры образцов, облученных ионами  $N^+$ , содержали аномальные пики, существенно искажавшие пики нормальные.

Перейдем к рис. 3.8., 3.9. и обсудим эффективность образования радиационных дефектов в *n-Si* в зависимости от температуры и фотовозбуждения кристалла, а также установим эффективность фотостимуляции дефектно–примесных реакций при разной температуре *n-Si* и интенсивности фотовозбуждения электронной подсистемы полупроводника. Но все же, некоторые предварительные результаты выведем из уже рассмотренных графиков и таблиц. В частности, уменьшение амплитуды пика  $E_2$ , т.е. уменьшение концентрации дивакансий, при увеличении температуры образцов *n*-Si видно из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 3.4.(а,в), а также из сравнения кривых 1 на левых и правых графиках рис. 3.5. и 3.6. (см. также кривую 1 на рис. 3.8.(г)).

Воздействие фотовозбуждения *n-Si* оказалось противоположным эффекту нагрева. Действительно, сравнение кривых 1 и 3 на рис. 3.4.(а), кривых 2 и 3 на рис. 3.4.(в) в сочетании с сопоставлением спектров, снятых с образцов, облученных ионами  $He^+$ при  $T_{impl} = 600$  K,  $C^+$  (300 K) и  $Ne^+$  (см. рис. 3.5. и 3.6.), позволяет заключить, что подсветка образцов во время имплантации разных ионов приводит к увеличению пиков в соответствующих спектрах (остальные спектры обсудим ниже).

Амплитуды пиков  $E_1$  (А-центры) и  $E_3$  (мультивакансионные комплексы) на спектрах образцов  $n - Si(O^+)$  (см. рис. 3.4.(а)) изменяются в зависимости от условий экспериментов (подогрев мишени или ее подсветка) также как и величина пика дивакансий  $E_2$ . Вместе с тем, как видно из рис. 3.4.(в) (сравните кривые 1 и 2) увеличение температуры Si при внедрении ионов  $Ar^+$  приводит к увеличению, хотя и малому, амплитуды пика  $E_3$  на фоне уменьшения пика  $E_2$ .

Графики рис. 3.8. позволяют судить об эффективности воздействия in situ фотовозбуждения *n-Si* на накопление радиационных дефектов в его объеме при различных температурах кристалла и массах налетающих ионов. Ординаты на этих графиках предсиавляют отношение амплитуд пиков Alight (имплантация ионов с подсветкой при плотности мощности оптического излучения на поверхности пластины Si, равной 25 мBт/см<sup>2</sup>) и  $A_{dark}$  (имплантация без подсветки) на ранее приведенных спектрах DLTS. Рис. 3.8.(а) иллюстрирует изменение концентрации заряженных дивакансий (E<sub>c</sub> - 0.23 эВ), (б) – концентрации А-центров, (в) – всей совокупности дефектов. Из графиков этого рисунка можно сделать следующие выводы : (1) фотовозбуждение *n-Si* более эффективно при повышенной температуре кристалла, за исключением случая формирования А-центров при облучении образца комнатной температуры ионами He<sup>+</sup> (см. график (б)). Вывод сделан на основе того, что кривые с ( $\Box$ ), отвечающие  $T_{impl} = 600$  К, лежат выше кривых с (O), соответствующих  $T_{impl} = 300 \, \mathrm{K}; \, (2)$  накопление вторичных дефектов немонотонно зависит от массы ионов : эффективность воздействия подсветки возрастает от ионов  $He^+$  к ионам  $C^+$ ,  $N^+$  и  $O^+$ , а затем спадает к более тяжелым частицам. Дополнительную информацию можно подчерпнуть из рис.  $3.8.(\Gamma)$ , на котором представлены зависимости отношения амплитуд пиков заряженных дивакансий на спектрах DLTS образцов, облученных

при  $T_{impl} = 600$  К  $(A_{600})$  и  $T_{impl} = 300$  К  $(A_{300})$  без (кривая 1) и с (кривая 2) подсветкой (4 мВт/см<sup>2</sup>). При имплантации без подсветки (кривая 1) немонотонность выхода образования дивакансий по массе ионов обусловлена ионами  $N^+$ ; при нагреве *n-Si* концентрация дивакансий уменьшается наиболее сильным образом при внедрении ионов именно этого химического элемента. В условиях фотовозбуждения (кривая 2) выделяются ионы кислорода : если для всех остальных ионов концентрация дивакансий в условиях облучения с подсветкой увеличивается с нагревом кристаллов (кривая 2 лежит, в общем, ниже кривой 1), то для ионов  $O^+$  – обратный результат; (3) заметен вклад химической природы внедряемых примесей в процесс накопления простейших вторичных дефектов при малых дозах внедряемых ионов. Для иллюстрации этого результата, данные для химически активных элементов С, *N* и *O*, соответствующие комнатной температуре образцов при облучении, выделены на рис. 3.8.(в) черными кружками (●), соединенными пунктиром. Очевидно, что кружки (●) компактно отстоят от сплошной линии, соединяющей светлые кружки, изображающие аналогичные результаты для остальных ионов (последний участок верхней кривой на этом графике также изображен пунктиром, т.к. обычные пики дивакансий на спектрах DLTS, снятых с образцов  $n - Si(Ge^+)$   $T_{impl} = 600$  K, частично интерферируют с аномальным пиком (см. последний ряд графиков на рис. 3.6.)).

Рис. 3.8. показывает, что с увеличением массы ионов, т.е. с ростом линейной плотности генерации точечных дефектов (ионы  $N^+$  или  $O^+$  производят ~ 0.2 смещения /(ион·Å), а ионы  $Ar^+$  в 4 раза больше, см. Таблицу 1) при одинаковом их интегральном количестве, эффективность подсветки падает независимо от температуры образцов n-Si. Например, подсветка n-Si мало сказывается на величине амплитуды дивакансионного пика уже для ионов  $Ar^+$ . Однако, при увеличении дозы ионов до 2 ×  $10^{11}$  Ar<sup>+</sup>/см<sup>2</sup> действие фотовозбуждения полупроводника становится снова заметным (см. рис. 3.4.(г)). В частности, пик  $E_2$  на спектре DLTS кремния, облученного при комнатной температуре и подсветке (кривая 3), превышает в 1.8 раза величину этого же пика на спектре Si, имплантированного ионами без подсветки (кривая 1).

Здесь мы приходим к вопросу о зависимости накопления вторичных радиационных дефектов от интенсивности подсветки. Эта зависимость иллюстрируется для *n-Si* рис. 3.9.(a,6). На графике (a) показано изменение амплитуды пиков на спектрах DLTS, соответствующих незаряженной дивакансии (кривая 1), А-центрам (кривая 2) и мультивакансионным комплексам (кривая 3). Как видно, прирост концентрации дивакансий существенно уменьшается, начиная с интенсивности подсветки 10
${\rm MBt/cm^2}$ , и стремится к нулю при дальнейшем увеличении интенсивности светового излучения. В то же время, изменение амплитуд пиков, соответствующих А-центрам (кривая 2) и мультивакансионным комплексам (кривая 3) в *n-Si* (20  $\Omega$ ·см), носит иной характер : пара этих кривых практически симметрична относительно линии, параллельной оси абсцисс и пересекающей ось ординат в точке, соответствующей полусумме амплитуд пиков  $E_1$  и  $E_3$ . Учитывая вакансионную природу обоих типов дефектов, ясно, что вариация интенсивности подсветки определяет изменения в количествах элементарных вакансий, расходуемых на образование А-центров и мультивакансионных кластеров (естественно, за вычетом вакансий, ушедших на формирование дивакансионных комплексов).

Зависимость концентрации всех дефектов, создаваемых в n-Si (4.5  $\Omega$ ·см) ионами  $N^+$ , от интенсивности подсветки имеет характер, сходный с зависимостью концентрации дивакансий в n-Si с удельным сопротивлением 20  $\Omega$ ·см (сравните кривую 1 на рис. 3.9.(а) с верхней кривой на графике (б) того же рисунка). Но есть и различие – прирост концентрации дефектов происходит уже не на интервале до 10 мBt/см<sup>2</sup>, а на вдвое более узком диапазоне изменения интенсивности подсветки, выходя затем на насыщение. Несколько отличается и характер накопления А-центров (сравните кривую 2 графика (а) с двумя нижними кривыми графика (б) рис. 3.9.). Сравнивая две нижние кривые графика (б), видно, что концентрация А-центров возрастает (значительнее при  $T_{impl} = 600$  K) при включении подсветки минимальной интенсивности, практически не меняясь с дальнейшим ее ростом.

Амплитуда аномального пика, как оказалось, тоже зависит от массы ионов и интенсивности подсветки. В частности, амплитуда мала при имплантации ионов  $He^+$  и не менее чем троекратно возрастает при имплантации более тяжелых частиц, начиная с ионов  $C^+$  (см. рис. 3.5. и 3.6.). Подсветка приводит к уменьшению аномального пика на DLTS спектрах, но действие ее ослабевает с утяжелением ионов. Так, аномальный пик исчезает со спектров образцов, облученных ионами  $He^+$ , уже при минимальной интенсивности подсветки; существенно уменьшается, а затем также исчезает со спектров образцов, облученных ионами  $C^+$  (рис. 3.5.); изменяется лишь в 1.5 раза при внедрении ионов  $Ar^+$  и, наконец, практически не изменяется, как и весь спектр образцов, имплантированных ионами  $Ge^+$  (рис. 3.6.).

В целом, накопление радиационных дефектов в *n-Si* при вариации условий фотовозбуждения происходит единообразным образом независимо от уровня легирования кристаллов. Однако, в *p-Si* эта зависимость имеет иной характер (см. рис. 3.9.(в)), обусловленный особенностями дефектообразования в дырочном кремнии, к рассмотрению которых мы и переходим.

На рис. 3.7.(а) показаны изменения в спектрах DLTS образцов p-Si, имплантированных ионами  $Ar^+$ , вызванные нагревом Si от комнатной температуры (кривая 1) до температуры 600 К (кривая 2). Как видно из графика (а), увеличение температуры образцов приводит к смене доминирующего по величине пика на спектрах DLTS. Это означает, что при комнатной температуре более эффективно образуются К-центры (пик  $H_3$ ), а при повышенной – в основном формируются комплексы V + O + B (пик  $H_2$ ). При этом, общее количество дефектов увеличивается с ростом температуры (отношение площадей под кривыми 2 и 1 на графике (а) равно ~1.3). Заметим, что в случае имплантации ионов  $O^+$  в p-Si смены доминирующего пика в спектрах DLTS не происходит – независимо от температуры кристаллов дырочного кремния (300 или 600 К) наиболее вероятно образование комплексов V + O + B (см. пик  $H_2$  на рис. 3.4.(6)).

Влияние фотовозбуждения *p-Si* при внедрении ионов  $Ar^+$  на образование комплексов радиационных дефектов показано на рис. 3.7.(6). Как видно из этого рисунка, действие подсветки и температуры кремния при ионной бомбардировке в определенном смысле независимы : температура мишени определяет доминирующий по амплитуде пик ( $H_3$  при 300 K и  $H_2$  при 600 K), а подсветка приводит к масштабированию всего спектра по оси ординат. При этом, независимо от температуры *p-Si* коэффициент масштабирования изменяется по мере увеличения интенсивности подсветки от значений, меньших единицы, до величин, превышающих единицу. Действительно, на рис. 3.7.(6) кривая 2 (300 K, 4 мВт/см<sup>-2</sup>) лежит ниже кривой 1 (300 K, 0), а кривая 3 (300 K, 10 мВт/см<sup>-2</sup>) – выше кривой 1. Аналогичным образом расположены кривые 5 (600 K, 10 мВт/см<sup>-2</sup>) и 6 (600 K, 25 мВт/см<sup>-2</sup>) относительно кривой 4 (600 K, 0). Указанная диспозиция кривых свидетельствует о том, что фотовозбуждение *p-Si* малой интенсивностью света (10 мВт/см<sup>-2</sup>) приводит к уменьшению концентрации комплексов радиационных дефектов.

Спектры на том же рис. 3.7.(б) позволяют оценить эффективность действия подсветки на дефектообразование при ионной имплантации в p - Si. Действительно, рассмотрим кривые 3 и 5 на графике (б), соответствующие одинаковым условиям фотовозбуждения, но разным температурам образцов при ионной бомбардировке (300 и 600 K, соответственно). Величина отношения площадей под кривыми 3 (300 K, 10 мBт/см<sup>-2</sup>) и 1 (300 K, 0) почти впятеро превосходит величину отношения площадей, ограниченных кривыми 5 (600 K, 10 мВт/см<sup>-2</sup>) и 4 (600 K, 0). Это означает, что эффективность подсветки (по крайней мере в данном случае) значительно падает с ростом температуры мишени.

## **3.4** Фотовозбуждение Si при дозах предаморфизации и выше

Несмотря на объявленные в заголовке раздела дозы предаморфизации и выше, начнем раздел с ме́ньших доз имплантируемых ионов. И прежде всего сопоставим полученные в предыдущем разделе результаты (см. стр. 258) для малых доз ионов с выводами качественного анализа уравнений модели накопления простейших комплексов радиационных дефектов в *Si* (см. первый раздел текущей главы).

Начнем с эффективности образования дефектов на периферии ионно-облученного слоя. Согласно выводам модели, с увеличением интенсивности подсветки *n-Si* отток вакансий на периферию спадает и, следовательно, падает и скорость введения вакансионных дефектов. Этот вывод подтверждается экспериментом : кривая 1 на рис. 3.9.(а) и кривые на рис. 3.9.(б) выходят на насыщение при увеличении интенсивности подсветки.

Перейдем к главному выводу модели – фотовозбуждение подавляет образование дивакансий в *n-Si*. Этот вывод подтвержден многочисленными экспериментами с бо́льшими дозами имплантации (см., например, [310]). Более того, в области предаморфизационных доз ионов подсветка Si приводит к подавлению накопления крупных комплексов дефектов, что проявляется в "мелкозернистости" облученного слоя Si сразу после имплантации и в отсутствии дислокаций после отжига (см. рис. 3.10.). Вместе с тем, эксперименты с малыми дозами показали, что фотовозбуждение *n-Si* увеличивает образование дивакансий. На первый взгляд результаты экспериментов с дозами предаморфизации и ме́ньшими дозами противоречивы. Но это только на первый взгляд. Противоречия нет, что можно убедительно показать на основе результатов работы [313], выполненной с использованием МэВ-ных энергий ускорения ионов. Большие энергии ускорения, позволили авторам этой работы, исследуя облученные пластины Si методом DLTS, уверенно "прописать" весь профиль радиационных дефектов, а не только его "хвост", как в экспериментах с кэВ-ным диапазоном энергий. На рис.3.11., заимствованном из работы [313], отчетливо видно, что подсветка *n-Si* приводит к уменьшению концентрации дивакансий (вкупе с Е-центрами) в области максимума упругих потерь энергии ионов, а увеличение концентрации радиационных дефектов наблюдается на периферии.



Рис. 3.10.: Структура Si (2 × 10<sup>15</sup> B/см<sup>3</sup>), облученного ионами  $B^+$  с дозой 2 × 10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> и энергией ускорения 30 кэВ. Фотографии в левой колонке – имплантация без подсветки, в правой колонке – имплантация ионов в условиях фотовозбуждения ртутной лампой с интенсивностью оптического излучения 60 мВт/см<sup>2</sup>. Верхний ряд фотографий – сразу после имплантации ионов, нижний ряд – импульсный отжиг (RTA) 1000°С, 10 сек. Фотографии приведены в работе [312].



Рис. 3.11.: Распределение концентрации А-центров и дивакансий (вкупе с Ецентрами) в n-Si, облученном ускоренными до 2.6 МэВ ионами  $Si^+$  с дозой 3  $\times$   $10^8$  см<sup>-2</sup> при  $T_{impl} = 295$  К в условиях фотовозбуждения полупроводника и в обычном "темновом" режиме. График заимствован из работы [313].

Теперь, как и было обещано в завершении второй главы диссертации, вернемся к вопросу о стимулировании формирования скрытого слоя новой фазы в *Si* посредством фотовозбуждения кристалла на радиационной стадии ионно–лучевого синтеза КНИ структур. Обратимся опять к рис. 2.30. на стр. 186 и к таблице на стр. 183, в которой расписан режим подсветки образцов при их последовательном облучении ионами кислорода и азота.

Из четырех режимов подсветки образцов при ионном синтезе особый интерес представляет режим, помеченный как 01 и состоящий в "темновой" имплантации ионов кислорода с последующим внедрением ионов азота с подсветкой. На профиле ВИМС (распределение концентрации атомов кислорода), снятого с образца, облученного именно в этом режиме, отсутствует приповерхностный участок. Возможное объяснение этого экспериментального факта состоит в следующем.

В предыдущем разделе показано, что при внедрении ионов азота в *n-Si* образуется максимальное количество дивакансий и практически не появляется других вакансионных комплексов. Атомы же кислорода интенсивно взаимодействуют с вакансиями, формируя А-центры. При дозах имплантации, близких к диапазону доз ионно-лучевого синтеза, азот также способствует максимальному образованию вакансионных лефектов (уже независимо от типа легирования Si) [372, 355]. Кроме того, пока атомы кислорода все еще занимают позиции точечных дефектов, азот образует включения нитрида кремния [372], а при формировании этой фазы вполне возможна инжекция в матрицу Si новых вакансий [146, 145]. Коль скоро при внедрении ионов азота образуется много вакансий, то желательно заблокировать движение этих вакансий (или их комплексов, например, А-центров) к поверхности Si. Как показано в первом разделе текущей главы, фотовозбуждение Si именно к этому и приводит – вакансии втягиваются в локальную область облученного ионами слоя Si . Уменьшение движения вакансий к поверхности, т.е. уменьшение потока частиц-лоцманов для атомов кислорода, обуславливает и уменьшение концентрации кислорода у поверхности Si. Теперь ясна причина положительного эффекта (состоящего в уменьшении концентрации атомов кислорода) подсветки Si при внедрении ионов азота. Причина отрицательного эффекта подсветки при внедрении ионов кислорода уже выяснена (см. профили ВИМС в работе [373]). И последний вопрос, почему подсветка Si при внедрении ионов азота не приводит к ожидаемому эффекту, если ионы кислорода уже имплантированы с подсветкой Si . Ответ можно найти во многих работах по ионно-лучевому синтезу новых фаз в кремнии – избавиться от

уже появившихся преципитатов фаз весьма сложно без привлечения экстремальных режимов воздействий.

### 3.5 Результаты и выводы третьей главы

В данной главе показано, что при облучении кремния ускоренными ионами, возможно управление процессом образования комплексов дефектов непосредственно на стадии релаксации каскадов атомных смещений, путем фотовозбуждения электронной подсистемы полупроводника.

Построена математическая модель образования комплексов радиационных дефектов в кремнии, облучаемом малыми дозами ускоренных ионов в условиях фотовозбуждения электронной подсистемы полупроводника, основу которой составляет представление об упругом и электрическом полях, немонотонно распределенных по глубине облученного ионами слоя кремния, позволившая объяснить эффект подавления образования дивакансий при фотовозбуждении кремния.

Сопоставляя экспериментальные результаты, полученные в третьем параграфе этой главы для n-Si, с данными для p-Si, можно сделать следующие выводы о накоплении вторичных электрически активных дефектов в пластинах Si обоих типов проводимости, подверженных облучению малыми дозами ионов в различных условиях по температуре образцов и интенсивности фотовозбуждения электронной подсистемы полупроводника, но в приблизительно равных условиях по количеству и пространственному распределению генерированных ионами первичных дефектов кристаллической структуры кремния :

обнаружен заметный вклад химической природы имплантируемых атомов в процесс накопления простейших комплексов дефектов. В частности, ионы азота приводят к доминирующему образованию дивакансий в n-Si и вакансионных дефектов (К-центры, комплексы V - O - B) в p-Si. Ионы кислорода фиксируют комплексы V - O - B как доминирующий тип дефектов, независимо от температуры p-Si;

дивакансии являются доминирующим типом вторичных дефектов в n-Si, независимо от условий имплантации ионов (температура кристалла, интенсивность фотовозбуждения). В p-Si доминирующим типом дефектов могут быть К-центры или V - O - B комплексы, каждый из которых имеет оптимальную температуру формирования (исключение см. в предыдущем пункте);

температура кристалла и фотовозбуждение (интенсивностью до 10 мВт/см<sup>-2</sup> для p-Si) воздействуют на накопление дефектов в n- и p-Si в противоположных напра-

влениях : фотовозбуждение n-Si и нагрев p-Si усиливают формирование комплексов дефектов, но нагрев n-Si и фотовозбуждение p-Si подавляют дефектообразование;

эффективность воздействия фотовозбуждения *n*-*Si* на накопление дефектов имеет немонотонную зависимость от массы имплантируемых ионов и ослабевает с увеличением их массы независимо от температуры кристалла;

эффективность воздействия фотовозбуждения Si на образование комплексов радиационных дефектов повышается с ростом температуры n-Si и падает при нагреве p-Si;

зависимость концентрации всех электрически активных комплексов радиационных дефектов от интенсивности подсветки (в диапазоне от 0 до 25 мBt/см<sup>-2</sup>) имеет монотонный характер с выходом на насыщение в n-Si, а в p-Si носит немонотонный характер со спадом при малой интенсивности подсветки (до 10 мBt/см<sup>-2</sup>) и восходящим участком по мере роста плотности мощности подсветки.

#### 3.6 Приложения к третьей главе

#### 3.6.1 Механические напряжения в ионно-облученных слоях.

Исходим из уравнения равновесия упругой изотропной полубесконечной среды, содержащей дефекты [265, 223]

$$(\lambda + G)\nabla \operatorname{div} \overline{u} + G\Delta \overline{u} = K\Omega_{\circ}\nabla N(z), \qquad (3.31)$$

где  $\overline{u}$  – вектор смещений, C(x) – распределение концентрации радиационных дефектов, каждый из которых имеет объем  $\Omega_{\circ}$ ; x, y, z – система декартовых координат, оси xy которой лежат в плоскости поверхности среды, а ось z направлена внутрь ее;  $\lambda$ , G и K – упругие константы среды. Отметим, что ионный пучок падает на среду в направлении оси z. Понятно, что деформации в приповерхностной области среды могут быть вызваны наличием как поверхностных сил, так и радиационными дефектами в ее объеме. Разделим эти два фактора. Линейность уравнения (3.31) позволяет представить вектор смещения в виде суммы  $\overline{u} = \overline{u}_1 + \overline{u}_2$ , в которой каждое из слагаемых отвечает одному из двух факторов. Подставив выражение для  $\overline{u}$  в уравнение равновесия, получим отдельные уравнения

$$(\lambda + G)\nabla \operatorname{div} \overline{u}_1 + G\Delta \overline{u}_1 = 0, \qquad (3.32a)$$

$$(\lambda + G)\nabla \operatorname{div} \overline{u}_2 + G\Delta \overline{u}_2 = K\Omega_{\circ}\nabla N(z), \qquad (3.32b)$$

для вектора смещений  $\overline{u}_1$ , обусловленных поверхностными силами и вектора смещений  $\overline{u}_2$ , задаваемых дефектами. На основе уравнения (3.32а) оценим вклад напряжений, вносимых поверхностной нагрузкой, в кинетику накопления дефектов. Обсудим граничные условия. В экспериментах по ионной имплантации обычно используются пластины кремния с толщиной h, много меньшей двух других размеров,  $h \ll L$ . Обозначим через  $\ell$  линейный размер шероховатости на поверхности пластины, а через d – расстояние между шероховатостями. Между  $\ell$  и d возможны два соотношения  $\ell \gtrsim d$  и  $\ell \ll d$ . Рассмотрим первое из них  $\ell \gtrsim d$ . В этом случае практически имеется нагрузка, равномерно распределенная по всей поверхности пластины. Полагая, что обе стороны пластины обработаны одинаково, получим для напряжений

$$\sigma_{ij}(z=0) = \sigma_{ij}(z=h) = \sigma_{ij}^{(o)}.$$
(3.33)

Учитывая неравенство  $h \ll L$ , приближенно положим

$$\sigma_{ij}(x, y, z) \approx \sigma_{ij}^{(\circ)}. \tag{3.34}$$

Так как далее понадобится информация только о сумме диагональных элементов  $\sigma_{ii}$  тензора напряжений, то в этом случае решать уравнение (3.32a) не надо.

При обратном соотношении  $\ell \ll d$ , существуют локализованные и изолированные участки приложения нагрузки на поверхность пластины. Линейные размеры источников деформаций много меньше линейных размеров пластины. Полагая для простоты, что сила, действующая на поверхность пластины со стороны источника деформаций, удовлетворяет условию  $P_x = P_y = 0$ ,  $P_z = P_o = Const$  и используя известные выражения для компонент тензора Грина  $G_{ik}$  уравнения равновесия полубесконечного упругого изотропного пространства [223]

$$G_{xz}/g = \frac{zx}{r^3} - (1 - 2\sigma)\frac{x}{r(r+z)},$$
 (3.35a)

$$G_{yz}/g = \frac{zy}{r^3} - (1 - 2\sigma)\frac{y}{r(r+z)},$$
 (3.35b)

$$G_{zz}/g = \frac{2(1-\sigma)}{r} + \frac{z^2}{r^3},$$
 (3.35c)

где  $g = (1 + \sigma)/(2\pi E), r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ , получим для  $\sigma_{ii}$ 

$$\sigma_{ii}(x,y,z) = \frac{1+\sigma}{2\pi} P_{\circ} \iint_{S} dx' dy' \left\{ -\frac{z}{r^{3}} - \frac{2}{r(r+z)} + \frac{2r+z}{r^{3}(r+z)^{2}} \left[ (x-x')^{2} + (y-y')^{2} \right] \right\}, \quad (3.36)$$

где  $r^2 = (x - x')^2 + (y - y')^2 + z^2$ , S – площадь изолированного источника деформации,  $\sigma$  – коэффициент Пуассона, E – модуль Юнга.

Оценим линейный масштаб изменения  $\sigma_{ii}$ . Пусть S – круг радиуса  $\rho_{\circ}$ , а  $\rho$  – модуль радиус–вектора, проведенного из центра круга. Тогда, в безразмерных переменных

$$\xi = \rho/\rho_{\circ}, \quad \xi_{\alpha} = \alpha/\rho_{\circ}, \quad \text{где} \quad \alpha = x, y, z, \tag{3.37}$$

равенство (3.36) принимает вид

$$-\pi \frac{1}{(1+\sigma)P_{o}} \sigma_{ii}(\xi_{x},\xi_{y},\xi_{z}) \equiv I$$
  
=  $\xi_{z} \int_{0}^{2\pi} d\varphi \int_{0}^{1} d\xi \frac{\xi}{\left[(\xi_{x}-\xi\cos\varphi)^{2}+(\xi_{y}-\xi\sin\varphi)^{2}+\xi_{z}^{2}\right]^{3/2}}$  (3.38a)

или, вычисляя интеграл по  $\xi$ ,

$$I(\xi_x, \xi_y, \xi_z) = \xi_z \int_0^{2\pi} d\varphi \left\{ \frac{\xi_x \cos \varphi + \xi_y \sin \varphi - \xi^2}{\left[\xi_z^2 + (\xi_x \sin \varphi - \xi_y \cos \varphi)^2\right] \sqrt{1 + \xi^2 - 2(\xi_x \cos \varphi + \xi_y \sin \varphi)}} + \frac{\xi}{\xi_z^2 + (\xi_x \sin \varphi - \xi_y \cos \varphi)^2} \right\}$$
(3.38b)

Напомним, что  $\xi^2 = \xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2$ , т.к.  $\rho^2 = x^2 + y^2 + z^2$ . Интеграл I легко вычисляется в случае  $\xi_x = \xi_y = 0$ 

$$I(0,0,\xi_z) = 2\pi \left(1 - \frac{\xi_z}{\sqrt{1 + \xi_z^2}}\right).$$
 (3.39)

Из выражения (3.39) следует, что линейный масштаб изменения упругих напряжений порядка размеров источника деформаций  $\rho_{\circ}$  ( $I \rightarrow 0$  при  $\xi_z \equiv z/\rho_{circ} > 1$ ). На рис. 3.12. представлены результаты численных расчетов (3.38b), иллюстрирующие справедливость вывода и для  $\xi_x$ ,  $\xi_y \neq 0$ .

Таким образом, напряжения, вносимые поверхностной нагрузкой в виде шероховатости поверхности, можно не учитывать при изучении кинетики накопления дефектов, если глубина залегания дефектов больше среднего размера шероховатости поверхности.

Определим теперь деформации, вводимые дефектами. Обратимся к уравнению (3.32b) с нулевым начальным условием по концентрации дефектов (имеется в виду начальное условие по времени облучения). Обсудим граничные условия. Так как пластина не зажата, то для вводимых дефектами деформаций на поверхностях пластины выполняются условия

$$\sigma_{ij}(z=0,x,y) = \sigma_{ij}(z=h,x,y) = 0.$$
(3.40)



Рис. 3.12.: Численная оценка глубины проникновения напряжений, вносимых в твердое тело поверхностной нагрузкой в виде шероховатости поверхности. Величина Iопределяется уравнением (3.38b) при дополнительных предположениях  $\xi = 0, 1, 1.5$ и  $2\xi_x^2 = 2\xi_y^2 = \xi^2 - \xi_z^2$ , где  $\xi_z = z/\rho_{\circ}, \rho_{\circ}$  – радиус шероховатости.

Здесь необходимо сделать замечание. При возникновении деформаций границы свободной пластины будут смещаться (распухание пластины). Смещение границ повлечет перераспределение деформаций, вызванных шероховатостью поверхности (ранее мы фиксировали положение плоскостей пластины, которое, вообще говоря, меняется при наполнении объема платины дефектами). Поэтому, граничные условия, в принципе, должны учитывать зависимость от времени положения поверхностей пластины. Учтем, однако, следующее обстоятельство. В области малых деформаций  $\delta \ell_{def} \ll \ell_{def}$ , где  $\delta \ell_{def}$  – смещение границ пластины, обусловленное дефектами,  $\ell_{def}$  – линейный масштаб приникновения дефектов в объем пластины (по оси z). Изменение положения границ будет влиять на перераспределение деформаций, вызванных шероховатостью поверхности, только в случае  $\delta \ell_{def} \sim \ell$ , где  $\ell$  – линейный размер изолированной шероховатости, обозначенный как  $\rho_{\circ}$  в случае шероховатости в виде круга. Но, в этом случае деформации, вызванные шероховатостью, не влияют на дефектообразование, т.к.  $\ell \sim \delta \ell_{def} \ll \ell_{def}$ . Окончательно, изменение положения поверхностей пластины со временем наполнения пластины дефектами в граничных условиях (3.40) не учитываем.

На основе известного из векторного анализа равенства  $\nabla \operatorname{div} \overline{u} = \Delta \overline{u} + \operatorname{rot} \operatorname{rot} \overline{u}$ , преобразуем уравнение (3.32b) к виду

$$(\lambda + 2G)\nabla \operatorname{div} \overline{u}_2 - G\operatorname{rot} \operatorname{rot} \overline{u}_2 = K\Omega_{\circ}\nabla N(z, t), \qquad (3.41)$$

которое упростим, пренебрегая сдвиговыми деформациями (rot $\overline{u}_2=0$ ) и учитывая для проекций вектора  $\overline{u}_2$ , что  $(u_2)_x = (u_2)_y = 0$ ,  $(u_2)_z = (u_2)_z(z)$ ,

$$(\lambda + 2G)\frac{d^2(u_2)_z}{dz^2} = K\Omega_o \frac{dN}{dz}$$
(3.42)

Интегрируя это уравнение по z, имеем (штрихом обозначаем производную по z)

$$(u_2)'_z(z,t) = (u_2)'_z(0,t) + \frac{K\Omega_o}{\lambda + 2G} [N(z,t) - N(0,t)] + A, \qquad (3.43)$$

где A = Const. Из известного соотношения

$$u'_{z} = u_{zz}$$
, где  $u_{zz} = \frac{1}{E} \left[ \sigma_{zz} - \sigma (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \right]$ 

следуют граничные условия

$$u'(0,t) = u'(h,t) = 0, (3.44)$$

которые, наряду с условием N(h,t) = 0, приводят (3.43) к виду

$$(u_2)'_z(z,t) = \frac{K\Omega_o}{\lambda + 2G} N(z,t)$$
(3.45)

или к окончательному виду решения уравнения (3.42)

$$\sigma_{ii}(z,t) = 3 \frac{K^2 \Omega_o}{\lambda + 2G} N(z,t).$$
(3.46)

В случае, когда деформации создаются несколькими типами дефектов формула для  $\sigma_{ii}$  легко обобщается

$$\sigma_{ii}(z,t) = \frac{3K^2}{\lambda + 2G} \sum_{m} \Omega_{om} N_m(z,t),$$

суммирование проводится по всем типам *m* дефектов.

Формула (3.46) показывает масштаб проникновения напряжений – он определяется шириной распределения концентрации дефектов по глубине пластины. Ширина же профиля дефектов, в простейшем случае, оказывается порядка ширины распределения пробегов ускоренных ионов (см., например, [290]). В работе [374] приведены экспериментальные данные об изменении постоянной решетки кремния ( $-\Delta a/a, a =$ 0.543 нм [375] – постоянная решетки,  $\Delta a$  – ее изменение; знак минус говорит о напряжениях сжатия) по глубине слоя Si, облученного ускоренными ионами азота (5 × 10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>). Для того, чтобы воспользоваться формулой (3.46), необходимо связать относительное изменение постоянной решетки кристалла с напряжениями. Сделаем это следующим образом.

Пусть P – давление на единицу поверхности тела, направленное по нормали вглубь тела и вызывающее равномерное всестороннее сжатие, при котором все отличные от нуля компоненты тензора напряжений равны давлению  $\sigma_{ij} = -P\delta_{ij}$ , где  $\delta_{ij}$  – символ Кронеккера. При всестороннем сжатии имеем  $\sigma_{ii} = -3P$  или, используя закон Гука  $u_{ii} = (1/3K)\sigma_{ii}$ , получим  $\sigma_{ii} = -P/K$  или  $-P = \sigma_{ii}/3$ . В случае дефектов давление направлено из объема тела и, поэтому,

$$P = \frac{\sigma_{ii}}{3} = \frac{3K^2\Omega_{\circ}}{\lambda + 2G}N(z,t).$$
(3.47)

Изменение объема тела дается формулой

$$u_{ii} = \frac{\Delta V}{V} \text{ или } \frac{1}{3K} \sigma_{ii} = \frac{\Delta V}{V}$$
(3.48)

Так как  $\Delta V/V \approx 3\Delta a/a,$  то окончательно получим формулу

$$\frac{\Delta a}{a} \approx \frac{1}{9K} \sigma_{ii} = \frac{1}{3} \frac{K\Omega_{\circ}}{\lambda + 2G} N(z, t).$$
(3.49)

# 3.6.2 Пояснения к формуле, описывающей дрейф электронов и дырок в поле механических напряжений.

Поясним вывод множителя типа  $\xi G_{str}/K$  в формуле (3.18). Комбинация такого рода появляется при расчете вероятности рассеяния носителей заряда в неидеальной кристаллической решетке, проведенном, например, в главе 14 книги [376]. Этому изложению мы и будем следовать.

Гамильтониан системы "электрон+неидеальная решетка" записывается в виде H=  $H_{\circ}$  + H', где  $H_{\circ}$  - сумма операторов энергии электрона и фононов в идеальной решетке, Н' описывает изменение энергии электрона при смещении атомов решетки из положения равновесия (при отклонении силового поля от идеального периодического). Изменение энергии электрона (дырки) Н' интерпретируем как смещение границы соответствующей зоны при деформации. Для определения деформации и связанного с ней изменения силового поля, строго говоря, надо решать динамическую задачу многих тел. Однако, мы поступим как в случае, типичном для задачи о рассеянии носителей заряда на акустических фононах. В случае рассеяния носителей заряда длинноволновыми акустическими фононами (рассматриваем кристалл с одним атомом на элементарную ячейку), H' является скаляром, линейно зависящим от первых производных вектора смещения  $\overline{U}$  по координатам. Простейшее выражение такого типа имеет вид т.н. потенциала деформации  $H' = \xi \operatorname{div} \overline{U}$ , где  $\overline{U}$  $= \overline{R} - \overline{R}^{(\circ)}, \overline{R}^{(\circ)}, \overline{R}$  – координаты *i*-го атома в положении равновесия и при малом смещении из него,  $\xi$  – константа потенциала деформации. Величина div $\overline{U}$  имеет простой геометрический смысл – дивергенция равна относительному изменению объема элементарной ячейки кристалла  $\operatorname{div}\overline{U} = \Delta V/V$ . Далее, используя формулу (3.48) Приложения 3.6.1, получим

$$H' = \xi \operatorname{div}\overline{U} = \xi \frac{\Delta V}{V} = \xi \frac{G_{str}}{K}$$

(заметим, что  $G_{str} = \sigma_{ii}/3$ ; сумма диагональных элементов тензора напряжений обозначена в Приложении 3.6.1 через  $\sigma_{ii}$ ). Экстраполируя выражение  $H' = \xi \operatorname{div} \overline{U}$ на случай не малых деформаций, в [376] показано, что, по порядку величины,  $\xi$ есть сдвиг границы зоны при  $\Delta V = V$ , т.е. при двукратном изменении элемента объема кристалла. Эта энергия должна быть порядка энергии электрона во внешней атомной оболочке. Например, для кристалла кремния она составляет 8.1–8.7 эВ (потенциал ионизации рассчитан в [375]).

#### 3.6.3 Численная оценка электростатических полей вне и внутри разупорядоченных областей.

Напряженность электростатического поля внутри РО определим с помощью рис.2 из работы [336], на котором приведены расчетные профили суммарного потенциала, обусловленного как зарядом на дефектах в РО, так и поляризацией неоднородно деформированного кристалла, пропорциональной градиенту деформации (т.н. флексоэлектрический эффект, см., например, [337]). Изменение суммарного потенциала в РО, радиусом ~  $10^{-6}$  см, составляет ~0.125 эВ, что дает для напряженности поля  $E_{\rm PO} \sim 10^5$  эВ/см.

Электростатическое поле вне РО оценим по формулам (3.23), которые предварительно преобразуем

$$E_1 \sim \frac{\zeta_n}{L_n} \frac{D_n/D_p - 1}{D_n/D_p + 1} \sim \frac{\mu_n/\mu_p - 1}{\mu_n/\mu_p + 1} \zeta_n L_n \sim \frac{\zeta_n}{2L_n},$$
(3.23')

$$E_2 \sim \frac{\xi_p - \xi_n \mu_n / \mu_p}{\mu_n / \mu_p + 1} \frac{G_{str}}{KL_{str}} \sim \frac{\xi_p - 3\xi_n}{4} \frac{G_{str}}{KL_{str}}.$$
 (3.23")

В преобразованиях использовано соотношение Einstein  $D_{\{n,p\}} = (k_B T/e)\mu_{\{n,p\}}$ , где e=+1, и приближенное значение отношения подвижности  $\mu_{\{n,p\}}$  электронов и дырок в Si при комнатной температуре  $\mu_n/\mu_p \approx 2.9 \sim 3$ , т.к.  $\mu_n = 1400$  и  $\mu_p = 480$  см<sup>2</sup>/(В·сек).

Пусть линейный масштаб изменения концентрации электронов  $L_n \sim 10^{-4}$  см, что соответствует ослаблению в Si излучения He-Ne лазера (длина волны 0.63 мкм; коэффициент поглощения 7 × 10<sup>3</sup> см<sup>-1</sup>), использованного для фотовозбуждения полупроводника в работе [308]. Задаваясь концентрацией электронов  $n = 10^{19}$  см<sup>-3</sup> и вычисляя химический потенциал электронов на основе формулы классической статистики носителей в полупроводнике (см. Пояснение в конце этого Приложения), для напряженности поля  $E_1$  получим  $E_1 \sim 10^3$  B/см. Для оценки  $E_2$  учтем деформации, вводимые дивакансиями. Полагая, что концентрация дивакансий  $N_W$  изменяется от  $10^{19}$  до  $10^{20}$  см<sup>-3</sup> (детали в Приложении 3.6.4), линейные масштабы равны  $L_n \sim L_{str}$  $\sim 10^{-4}$  см, а также рассчитывая упругие напряжения по формуле (3.47) из Приложения 3.6.1 и оценивая комбинацию из констант потенциала деформации для Si как  $|(\xi_p - 3\xi_n)/4| \sim 4$  (см. конец Приложения 3.6.2), получаем оценку  $E_2 \sim 10 - 10^2$  B/см. Сравнение напряженности полей внутри и вне PO показывает, что  $E_{PO} \gg (E_1 + E_2)$ .

<u>Пояснение</u>. Проведем расчет концентрации электронов при которой наступает вырождение полупроводника (Si ) при фиксированной температуре. Как известно, концентрация электронов в зоне проводимости полупроводника дается выражением

$$n = 4\pi \left(\frac{2m_{dn}}{h^2}\right)^{3/2} \int_{E_c}^{\infty} dE \, \frac{(E - E_c)^{1/2}}{1 + \exp\left[(E - F)/k_BT\right]},\tag{3.50}$$

где  $E_c$  – дно зоны проводимости, F – уровень Ферми,  $m_{dn}$  – эффективная масса плотности состояний в зоне проводимости (например, для Si при 300 К  $m_{dn}/m_o=1.06$ ; для дырок  $m_{dp}/m_o=0.59$ , где  $m_o$  – масса покоя электрона),  $h = 6.6 \times 10^{-34}$  дж сек – постоянная Планка. Используя интеграл Ферми

$$\Phi_i(\alpha) = \frac{1}{\Gamma(i+1)} \int_0^\infty d\beta \frac{\beta^i}{1 + \exp(\beta - \alpha)},$$
(3.51)

где Г – гамма-функция, и вводя обозначения

$$\alpha = \frac{F - E_c}{k_B T}, \quad \beta = \frac{E - E_c}{k_B T}, \quad \Rightarrow \quad \beta - \alpha = \frac{E - F}{k_B T},$$

перепишем формулу для концентрации электронов в виде

$$n = 4\pi \left(\frac{2m_{dn}k_BT}{h^2}\right)^{3/2} \Gamma(3/2) \Phi_{1/2}(\alpha) = 2\left(\frac{2\pi m_{dn}k_BT}{h^2}\right)^{3/2} \Phi_{1/2}(\alpha), \quad (3.52)$$

т.к.  $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2.$ 

В классическом пределе  $\alpha < 0$ ,  $|\alpha| \gg 1$ , интеграл Ферми равен  $\Phi_i(\alpha) \sim e^{\alpha}$ , а концентрация носителей заряда дается формулами

$$\{n, p\} = N_{c,v} \exp(\eta_{\{n, p\}}), \qquad \text{где}$$
(3.53)

$$N_{c,v} = 2\left(\frac{m_{\{dn,dp\}}k_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \approx 2.51 \times 10^{19} \left(\frac{m_{\{dn,dp\}}}{m_{\circ}}\right)^{3/2} \left(\frac{T}{300}\right)^{3/2} \text{ cm}^{-3}.$$
 (3.54)

Отсюда химический потенциал электронов  $\zeta_n = k_B T \ln(n/N_c)$ . Оценим также концентрацию электронов в собственном Si

$$n_{int} = \sqrt{np} = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(\frac{E_c - E_v}{2k_B T}\right).$$
(3.55)

В частности,  $n_{int}(300 \text{ K}) = 1.38 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ .

Вырождение электронного газа в полупроводнике наступает при движении уровня Ферми ко дну зоны проводимости с последующим совпадением (или пересечением ), т.е. при  $\alpha \rightarrow 0$ ,  $\alpha < 0$ . Согласно J.McDougall, E.C.Stoner, The computation of Fermi-Dirac functions, Philosophic Trans. Roy.Soc., v.237A, p.67, 1939, в области значений параметра  $\alpha \leq 1.3$  для интеграла Ферми существует аппроксимация с точностью не хуже 3%

$$\Phi_{1/2}^{appr}(\alpha) \sim \frac{e^{\alpha}}{1+0.27e^{\alpha}},$$
 при  $\alpha \leqslant 1.3.$ 

Далее, замечая, что  $\Phi_{1/2}^{appr}(0) \approx 0.787$ , а  $0.787 \approx 4/(3\sqrt{\pi})$ , в упомянутой работе получены формулы для критической по отношению к наступлению вырождения концентрации носителей заряда в полупроводниках (совпадение уровня Ферми с дном зоны проводимости). Например, для электронов получено

$$n_{cr} \cong \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m_{dn}k_BT}{h^2}\right)^{3/2},$$
(3.56)

что, в частности, дает  $n_{cr} = 2 \times 10^{19}$ ,  $3.2 \times 10^{19}$  и  $1.3 \times 10^{20}$  (см<sup>-3</sup>) при T = 300, 400 и 1000 K, соответственно.

И последнее, химический потенциал электронов в случае сильного вырождения дается формулой

$$\zeta_n = k_B T \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{n}{N_c}\right)^{2/3}.$$
(3.57)

Если подставить эту формулу в (3.24), то получим, что напряженность электростатического поля в облучаемом ионами слое Si (на самом раннем этапе ионной имплантации, когда возможно вырождение полупроводника) нарастает по закону  $E \sim n^{2/3}$ .

#### 3.6.4 Оценка температуры отжига дивакансий в поле деформаций.

Оценим концентрацию дивакансий в слое PO, при которой возникает заметное уменьшение температуры отжига PO. Источником внутренних деформаций в PO являются дивакансии [336]. Для оценки положим

$$E_W^* \approx E_W + P\Omega_W,$$

где  $E_W^*$ ,  $E_W$  – энергия активации отжига дивакансий в поле деформаций и изолированной дивакансии, соответственно; P – среднее гидростатическое давление,  $\Omega_W$  $= \Delta V_W / (\Omega_{Si} N_{Si})$  – интенсивность центра дилатации (дивакансии в данном случае),  $\Delta V_W$  – изменение объема матрицы на одну дивакансию,  $\Omega_{Si}$ ,  $N_{Si}$  – объем атома и атомарная плотность Si. Полагая, что кинетика отжига дефектов подчиняется закону Аррениуса и используя уравнение (3.47) из Приложения 3.6.1 для расчета давления P, получим

$$\frac{T^*}{T} = 1 - \frac{(K\Omega_W)^2}{E_W(\lambda + 2G)} N_W,$$

где  $T^*$ , T – температура отжига дивакансий в поле деформаций и изолированной дивакансии,  $N_W$  – концентрация дивакансий в слое РО; упругие константы кремния

равны  $\lambda = 6.4, G = 7.9, K = 9.8$  (в единицах 10<sup>6</sup> H/см<sup>2</sup>). Полагая, что  $E_W \approx 1.5$  эВ,  $N_{Si} = 5 \times 10^{22}$  см<sup>-3</sup>,  $\Delta V_W = (4/3)\pi r_W^3$ ,  $r_W = 2r_V$ ,  $r_V = 0.95r_{Si}$ ,  $r_{Si} = 0.117$  нм ( $r_j$ – ковалентный радиус частицы *j*-го сорта; см., например, [26]), для температуры отжига дивакансий получим  $T^*/T = 0.975, 0.825$  и 0.5 при  $N_W = 10^{19}, 7 \times 10^{19}$  и  $2 \times 10^{20}$  см<sup>-3</sup>, соответственно. Заметим, что последнее значение имеет чисто иллюстративный характер, т.к.  $7 \times 10^{19}$  дивакансий/см<sup>-3</sup> – предельное содержание дивакансий по отношению к аморфизации РО [187], а, следовательно, к релаксации упругих деформаций, хотя бы частичной.

## 4 Классические оптические мезоскопические эффекты при многократном рассеянии оптического волнового излучения на периодической поверхностной и объемной диэлектрической структуре

В двух предыдущих главах был рассмотрен один из возможных способов создания многослойных структур, пригодных для конструирования на их основе оптоэлектронных устройств. Способ состоял в ионно–лучевом синтезе слоя новой фазы в кристалле, например, кремния. Кроме того, было показано, что тот же ионно-лучевой способ позволяет контролируемым образом модифицировать оптические свойства используемых в технологии микроэлектроники материалов. Очевидно, что оптимальная модификация объемных свойств микросветоводов или же структуры и рельефа их поверхностей немыслима без детального понимания явлений, происходящих при рассеянии оптического излучения, например, на поверхности микросветовода. Так известно [9], что эффективность функционирования твердотельных полупроводниковых лазеров с распределенной обратной связью во многом определяется свойствами встроенной в лазерную структуру дифракционной решетки брегговского типа (обычно, решетка создается путем гофрирования поверхности раздела между полупроводниковыми слоями, образующими лазер). Дифракционные решетки не только составляют основу функционирования лазеров с распределенной обратной связью (не учитывая уже их хрестоматийного характера), но и являются основой современного решения проблемы оптического связывания внешнего электромагнитного излучения с микросветоводами (см. рис. 1.5. на стр. 32) и позволили развить такое направление как формирование переднего фронта импульса оптического излучения [377]. Тем не менее, простейшие по конструкции решетки, типа периодической поверхности с "глубоким" профилем являются и поныне объектом теоретического исследования (см., например, [378]). Необходимость развития соответствующих теоретических методов обусловлена еще и тем обстоятельством, что перспективные устройства содержат в качестве решетки уже не просто одномерную периодическую поверхность, а, например, слой упорядоченных в гексогональную решетку полимерных сфер на плоской поверхности микросветовода (см. рис. 1.7. на стр. 36), ряд плотно упакованных в диэлектрической матрице параллельных цилиндров [379], либо сами устройства представляют собой структуру со свойствами фотонного кристалла (см. рис. 1.6.

на стр. 32 или работу [62] об оптических свойствах набора слоёв из параллельных диэлектрических цилиндров).

Особенность интегральных микроэлектронных устройств состоит в том, что активная область устройств находится в ближней зоне их собственной дифракционной решетки, представляющей собой периодическую поверхность (одно- или двумерную), либо суперпозицию поверхности и объемных рассеивателей (см., например, в работе [380] об оптическом связывании одномерной дифракционной решетки с прямоугольным профилем, выполненной из сплава  $Al_{0.12}Ga_{0.88}As$  в обкладках из  $Al_{0.35}Ga_{0.65}As$ на основе GaAS подложки, с трехмерным фотонным кристаллом, образованном воздушными пузырями в нанесенном на решетку слое полимера). Эта особенность обуславливает два существенных затруднения при теоретическом изучении резонансных оптических эффектов на поверхностях реальных устройств. Первое затруднение состоит в необходимости учета сильно взаимодействующих дифрагированных волн, которое не может быть рассмотрено методами теории возмущений, применяемыми в обычных задачах поверхностного рассеяния (метод малых возмущений, если неровности поверхности в масштабе длины волны малы и пологи, и метод Кирхгофа, если неровности плавны, [381, 382] или промежуточный между ними метод малых наклонов [383]). Для преодоления этого затруднения в работе Ахманова и др. [ 378] была развита аналитическая теория дифракции света на поверхности с произвольным профилем при достаточно большой амплитуде модуляции поверхностного рельефа и большой диэлектрической проницаемости материала периодической поверхности. Используя граничные условия типа известных условий Леонтовича [384] и ряд дополнительных ограничений на параметры задачи, в [378] получена аналитически разрешимая система уравнений для выделенных резонансных волн.

Второе затруднение связано с отсутствием до недавнего времени единого подхода к рассмотрению рассеяния электромагнитных волн на поверхностных и объемных диэлектрических структурах. Напомним, что поверхность реальных устройств могут характеризоваться неоднородным химическим составом (как, например, в случае гофрировки поверхности кремния ионным распылением, см. рис. 1.13., 1.12. на стр. 1.13.), геометрически сложной и неоднозначной по размерности структурой (как, например, при суперпозиции плоской или профилированной поверхности и объемных рассеивателей). Серьезной попыткой единообразного описания объемного и поверхностного рассеяния электромагнитных волн можно считать метод "трансфер матриц" (матриц переноса) [385], согласно которому рассеивающая среда виртуально расслаивается на систему слоев из отдельных рассеивателей. Заметим, что прием расслоения органично вписывается в технологию микроэлектроники, во многом основанную либо на эпитаксиальном наращивании слоев, либо на послойном стравливании материала. Возможно поэтому, излагаемый далее метод "соотношений переноса", включающий в себя как составную часть метод "трансфер матриц", дает возможность единообразного описания и расчета с контролируемой точностью оптических мезоскопических эффектов на периодических поверхностных и объемных диэлектрических структурах.

## 4.1 "Соотношения переноса"

Излагаемый в данном разделе новый подход "соотношений переноса" к решению широкого круга задач о рассеянии электромагнитных волн на периодической границе раздела диэлектрических или диэлектрической и металлической сред вбирает в себя методологию подхода "трансфер матриц", но учитывает неизбежное рассечение рассеивателей при расслоении переходной области границы раздела реальных оптоэлектронных устройств.

Рассмотрим трехмерный слой неоднородной изотропной диэлектрической среды с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon(\overline{r})$ , где  $\overline{r}$  – радиус–вектор декартовой системы координат (с.к.) *xyz*. Пусть окружающее слой среды пространство имеет постоянную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon^{bac}$ .

Возьмем для простоты изложения скалярное монохроматическое поле  $\Psi(\overline{r})$  в диэлектрической среде, подчиняющееся уравнению Гельмгольца

$$\Delta \Psi(\overline{r}) + \frac{\omega^2}{C^2} \varepsilon(\overline{r}) \Psi(\overline{r}) = 0, \qquad (4.1)$$

где C и  $\omega$  – скорость света в вакууме и круговая частота электромагнитной волны. С физической точки зрения, случай скалярного уравнения Гельмгольца соответствует для среды с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon = \varepsilon(x, z)$  падению плоской электромагнитной волны в плоскости распространения xz с электрическим вектором, поляризованным в направлении оси y (ТЕ поляризация).

Решение уравнения (4.1) с учетом непрерывности поля и его нормальной производной на границах слоя, а также условий излучения в бесконечности, можно записать в координатном представлении в терминах оператора рассеяния слоя (*T*матрицы) в виде

$$\Psi = \Psi_{\circ} + G_{\circ}T\Psi_{\circ} \tag{4.2}$$

где  $\Psi_{\circ}(\overline{r})$  – падающее поле,  $G_{\circ}(\overline{r}) = -\exp(ik_{\circ}r)/(4\pi r)$  – функция Грина свободного пространства с волновым числом  $k_{\circ} = (\omega/C)\sqrt{\varepsilon^{bac}}$ . Оператор рассеяния слоя  $T(\overline{r},\overline{r}')$ удовлетворяет уравнению Липпмана–Швингера

$$T = V + VG_{\circ}T, \tag{4.3}$$

где эффективный рассеивающий потенциал среды  $V(\overline{r})$  задается соотношением

$$V(\overline{r}) = -k_{\circ}^{2} \frac{\varepsilon(\overline{r}) - \varepsilon^{bac}}{\varepsilon^{bac}}.$$
(4.4)

Совместим плоскость xy декартовой с.к. xyz с поверхностью слоя среды, толщиной 0 < z < L. Пусть волна  $\Psi_{\circ}(\overline{r})$  падает на левую границу слоя z=0. Применим к уравнению (4.2) двумерное преобразование Фурье по поперечной оси z компоненте  $\overline{r}_{\perp}$  радиуса-вектора  $\overline{r}$  (преобразование в плоскости xy)

$$\Psi(\overline{r}) = \int_{\overline{k}_{\perp}} \exp\left(i\overline{k}_{\perp}\overline{r}_{\perp}\right) \Psi(\overline{k}_{\perp}, z)$$
(4.5)

Здесь и далее по тексту используется обозначение  $\int_{\overline{k}_{\perp}} = (2\pi)^{-2} \int d\overline{k}_{\perp}$ , где  $\overline{k}_{\perp}$  – поперечная к оси *z* компонента волнового вектора  $\overline{k}$  среды. Аналогичное преобразование применим к падающей волне

$$\Psi_{\circ}(\overline{k}_{\perp}, z) = \Psi_{\circ}(\overline{k}_{\perp}) \exp(i\sigma_k z), \qquad (4.6)$$

где

$$\sigma_{k} = \begin{cases} \sqrt{k_{\circ}^{2} - k_{\perp}^{2}}, & \text{если } k_{\perp}^{2} < k_{\circ}, \\ i\sqrt{k_{\perp}^{2} - k_{\circ}^{2}}, & \text{если } k_{\perp}^{2} > k_{\circ}. \end{cases}$$
(4.7)

Используя эти Фурье-образы, можно записать для прошедшего и отраженного волнового поля

$$\Psi(\overline{k}_{\perp}, z) = \exp(i\sigma_k z) \int_{\overline{k}'_{\perp}} A(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp}) \Psi_{\circ}(\overline{k}'_{\perp}), \qquad \qquad \text{для } z > L; \qquad (4.8)$$

$$\Psi(\overline{k}_{\perp},z) = \Psi_{\circ}(\overline{k}_{\perp},z) + \exp(-i\sigma_k z) \int_{\overline{k}'_{\perp}} B(\overline{k}_{\perp},\overline{k}'_{\perp})\Psi_{\circ}(\overline{k}'_{\perp}), \qquad \text{для } z < 0, \qquad (4.9)$$

где операторные волновые коэффициенты прохождения  $A(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp})$  через и отражения  $B(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp})$  от слоя среды даются соотношениями

$$A(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp}) = \delta_{\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp}} + \frac{1}{2i\sigma_k} a(\hat{k}^+, \hat{k}^{+'}), \qquad (4.10)$$

$$B(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp}) = \frac{1}{2i\sigma_k} a(\hat{k}^-, \hat{k}^{+\prime})$$
(4.11)

Здесь и далее сокращение  $\delta_{\overline{k}_{\perp},\overline{k}'_{\perp}}$  обозначает  $(2\pi)^2 \delta(\overline{k}_{\perp} - \overline{k}'_{\perp}), \hat{k}$  – единичный вектор, направленный вдоль вектора  $\overline{k}$ , т.е.  $\hat{k}^2 = 1$ ; векторы  $\overline{k}^{\pm}$  определены как  $\overline{k}^{\pm} = \overline{k}_{\perp} \pm \sigma_k \hat{z}$ , соответственно, где  $\hat{z}$  – орт оси z. Амплитуда рассеяния  $a(\hat{k}, \hat{k}')$  слоем дается соотношением

$$a(\hat{k}, \hat{k}') = T(\overline{k}, \overline{k}'), \qquad (4.12)$$

где  $T(\overline{k}, \overline{k'}) - \Phi$ урье-образ ядра оператора рассеяния  $T(\overline{r}, \overline{r'})$ , вычисленный на сферической поверхности  $k^2 = k'^2 = k_o^2$  волновых чисел ( $k_o^2$  – поверхность).

Пусть теперь волна  $\tilde{\Psi}_{\circ}(\overline{r})$  падает на правую границу z = L слоя среды. Фурьеобраз падающего поля, вычисленный, как и ранее, по поперечной к оси z компоненте радиуса вектора, имеет вид

$$\tilde{\Psi}_{\circ}(\overline{k}_{\perp}, z) = \tilde{\Psi}_{\circ}(\overline{k}_{\perp}) \exp(-i\sigma_k z).$$
(4.13)

В этом случае, прошедшее через и отраженное от слоя среды волновое поле даются сходными с (4.8),(4.9) соотношениями

$$\tilde{\Psi}(\overline{k}_{\perp},z) = \exp(-i\sigma_k z) \int_{\overline{k}'_{\perp}} \tilde{A}(\overline{k}_{\perp},\overline{k}'_{\perp}) \tilde{\Psi}_{\circ}(\overline{k}'_{\perp}), \qquad$$
для  $z < 0; \qquad (4.14)$ 

$$\tilde{\Psi}(\overline{k}_{\perp},z) = \tilde{\Psi}_{\circ}(\overline{k}_{\perp},z) + \exp(i\sigma_{k}z) \int_{\overline{k}'_{\perp}} \tilde{B}(\overline{k}_{\perp},\overline{k}'_{\perp})\tilde{\Psi}_{\circ}(\overline{k}'_{\perp}), \qquad \text{для } z > L, \qquad (4.15)$$

где операторные волновые коэффициенты прохождения  $\tilde{A}(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp})$  через и отражения  $\tilde{B}(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp})$  от слоя среды имеют вид

$$\tilde{A}(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp}) = \delta_{\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp}} + \frac{1}{2i\sigma_k} a(\hat{k}^-, \hat{k}^{-\prime}), \qquad (4.16)$$

$$\tilde{B}(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp}) = \frac{1}{2i\sigma_k} a(\hat{k}^+, \hat{k}^{-\prime}).$$
(4.17)

Применим теперь методологию подхода "трансфер матриц". А именно, проведем виртуальное расслоение слоя среды на *n* элементарных слоев с зазорами между ними. Расслоение проведем плоскостями, параллельными плоскости *xy* введенной ранее декартовой системы координат (см. рис. 4.1.).

Рассеивающие свойства *m-го* элементарного слоя (m = 1, 2, ..., n) опишем эффективным потенциалом рассеяния  $V_m(\overline{r})$ . Потенциал рассеяния *n* слоев  $V_{1,n}(\overline{r})$ , занимающих всё ту же область 0 < z < L, определим суммой

$$V_{1,n}(\bar{r}) = \sum_{m=1}^{n} V_m(\bar{r})$$
 (4.18)



Рис. 4.1.: Расслоение трехмерной среды 0 < z < L на n элементарных слоев с зазорами между ними : (а) и (б) – падение ТЕ поляризованной электромагнитной волны со стороны первого и последнего элементарных слоев среды.  $A_{1,n}$   $(\tilde{A}_{1,n}), B_{1,n}$   $(\tilde{B}_{1,n})$  – операторные волновые коэффициенты прохождения и отражения системы n элементарных слоев;  $A_{m|m+1}$   $(\tilde{A}_{m|m+1}), B_{m|m+1}$   $(\tilde{B}_{m|m+1})$  – операторные волновые амплитуды (локальные поля) волн в зазорах между слоями;  $C, \omega$  – скорость света в вакууме и круговая частота электромагнитной волны,  $k_{\circ} = (\omega/C)\sqrt{\varepsilon^{bac}}$ .

при условии непересечения элементарных слоев

$$V_m(\overline{r})V_{m'}(\overline{r}) = 0,$$
 если  $m \neq m'.$  (4.19)

Оператор рассеяния  $T_{1,n}$  системы *n* слоев определим, используя правило Ватсона [ 386] по композиции операторов рассеяния системы рассеивателей

$$T_{1,n} = \sum_{m=1}^{n} T_{1,n}^{m}.$$
(4.20)

Оператор  $T_{1,n}$  удовлетворяет уравнению Липпмана-Швингера (4.3) с потенциалом рассеяния (4.18). Набор новых операторов  $T_{1,n}^m$ , где m = 1, 2, ..., n, находится из nоператорных уравнений, записанных в координатном представлении

$$T_{1,n}^{m} = T_{m,m} + T_{m,m}G_{\circ} \sum_{\substack{m'=1\\m\neq m'}}^{n} T_{1,n}^{m'}.$$
(4.21)

Оператор  $T_{m,m}$  рассеяния изолированного элементарного слоя с номером m, удовлетворяет уравнению Липпмана–Швингера (4.3) с потенциалом рассеяния  $V_m$ . Оператор  $T_{1,n}^m$ , удовлетворяющий уравнению

$$T_{1,n}^m = V_m + V_m G_{\circ} T_{1,n}, \qquad (4.22)$$

имеет физический смысл оператора рассеяния элементарным слоем с номером *m* в присутствии остальных *n* – 1 элементарных слоев.

Рассмотрим еще раз случаи падения волны слева и справа, но уже на систему из *n* элементарных слоев среды, и запишем соотношения для операторных волновых амплитуд волн в зазорах между слоями.

Пусть волна  $\Psi_{\circ}(\overline{r})$  падает слева, z = 0, на первый элементарный слой расслоенного слоя 0 < z < L среды (см. рис. 4.1.(а)). Волновое поле  $\Psi_{1,n}(\overline{r})$  в зазорах между элементарными слоями определяется сходным с (4.2) выражением

$$\Psi_{1,n}(\overline{r}) = \Psi_{\circ} + G_{\circ}T_{1,n}\Psi_{\circ}. \tag{4.2'}$$

Применив преобразование Фурье вида (4.5) и использовав условие непересечения элементарных слоев, для волнового поля в зазорах получим

$$\Psi_{1,n}(\overline{k}_{\perp},z) = \exp(i\sigma_k z) \int_{\overline{k}'_{\perp}} A_{m|m+1}(\overline{k}_{\perp},\overline{k}'_{\perp})\Psi_{\circ}(\overline{k}'_{\perp}) + \exp(-i\sigma_k z) \int_{\overline{k}'_{\perp}} B_{m|m+1}(\overline{k}_{\perp},\overline{k}'_{\perp})\Psi_{\circ}(\overline{k}'_{\perp})$$

$$(4.23)$$

со значением z, лежащим в зазоре между слоями с номером m и (m + 1), где  $m = 1, 2, \ldots, n - 1$ . Операторные волновые амплитуды  $A_{m|m+1}(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp})$  и  $B_{m|m+1}(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp})$ волн в зазорах между слоями даются соотношениями

$$A_{m|m+1}(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp}) = \delta_{\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp}} + \frac{1}{2i\sigma_k} \sum_{m'=1}^m a_{1,n}^{m'}(\hat{k}^+, \hat{k}^{+'})$$
(4.24)

$$B_{m|m+1}(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp}) = \frac{1}{2i\sigma_k} \sum_{m'=m+1}^n a_{1,n}^{m'}(\hat{k}^-, \hat{k}^{+'})$$
(4.25)

Амплитуда рассеяния  $a_{1,n}^m(\hat{k}, \hat{k}')$  слоя с номером m, окруженного остальными n-1 слоями, определяется сходным с (4.12) соотношением

$$a_{1,n}^{m}(\hat{k}, \hat{k}') = T_{1,n}^{m}(\overline{k}, \overline{k}'), \qquad (4.12')$$

где  $T_{1,n}^m(\overline{k},\overline{k'})$  – Фурье-образ ядра оператора рассеяния  $T_{1,n}^m(\overline{r},\overline{r'})$ , вычисленный на сферической поверхности  $k^2 = k'^2 = k_o^2$  волновых чисел.

При падении волны  $\tilde{\Psi}_{\circ}(\overline{r})$  справа, z = L, на систему элементарных слоев (см. рис. 4.1.(б)), волновое поле в зазорах описывается сходной с (4.23) формулой

$$\tilde{\Psi}_{1,n}(\overline{k}_{\perp},z) = \exp(-i\sigma_k z) \int_{\overline{k}'_{\perp}} \tilde{A}_{m|m+1}(\overline{k}_{\perp},\overline{k}'_{\perp}) \tilde{\Psi}_{\circ}(\overline{k}'_{\perp}) 
+ \exp(i\sigma_k z) \int_{\overline{k}'_{\perp}} \tilde{B}_{m|m+1}(\overline{k}_{\perp},\overline{k}'_{\perp}) \tilde{\Psi}_{\circ}(\overline{k}'_{\perp})$$
(4.26)

со значением z, опять же лежащим в зазоре между слоями с номером m и (m + 1), где  $m = 1, 2, \ldots, n - 1$ . Операторные волновые амплитуды  $\tilde{A}_{m|m+1}(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp})$  и  $\tilde{B}_{m|m+1}(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp})$  волн в зазорах между слоями даются выражениями

$$\tilde{A}_{m|m+1}(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp}) = \delta_{\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp}} + \frac{1}{2i\sigma_k} \sum_{m'=m+1}^n a_{1,n}^{m'}(\hat{k}^-, \hat{k}^{-'})$$
(4.27)

$$\tilde{B}_{m|m+1}(\bar{k}_{\perp}, \bar{k}'_{\perp}) = \frac{1}{2i\sigma_k} \sum_{m'=1}^m a_{1,n}^{m'}(\hat{k}^+, \hat{k}^{-'})$$
(4.28)

Согласно соотношениям (4.10, 4.11, 4.16, 4.17) и (4.12), операторные волновые коэффициенты отражения и прохождения системы n слоев выражаются через оператор рассеяния  $T_{1,n}$ . Операторные волновые амплитуды волн в зазорах между слоями (4.24, 4.25, 4.27, 4.28) даются (4.12') в терминах оператора рассеяния  $T_{1,n}^m$  слоем с номером m, окруженным остальными (n - 1) слоями. С учетом этих определений, использование правила Ватсона (4.18)–(4.21) по композиции операторов рассеяния совокупности рассеивателей приводит к смешанной системе точных операторных уравнений для операторных волновых коэффициентов отражения  $B_{1,n}$  ( $\tilde{B}_{1,n}$ ) и прохождения  $A_{1,n}(\tilde{A}_{1,n})$  системы n элементарных слоев и операторных волновых амплитуд  $A_{m|m+1}(\tilde{A}_{m|m+1}), B_{m|m+1}(\tilde{B}_{m|m+1})$  волн в зазорах между слоями, при падении волны слева и справа на всю расслоенную среду

$$B_{1,n} = B_{1,m} + \tilde{A}_{1,m} B_{m|m+1} \tag{4.29}$$

$$B_{m|m+1} = B_{m+1,n} A_{m|m+1} \tag{4.30}$$

$$A_{m|m+1} = A_{1,m} + \tilde{B}_{1,m} B_{m|m+1} \tag{4.31}$$

$$A_{1,n} = A_{m+1,n} A_{m|m+1} \tag{4.32}$$

И

$$\tilde{B}_{1,n} = \tilde{B}_{m+1,n} + A_{m+1,n} \tilde{B}_{m|m+1}$$
(4.33)

$$\tilde{B}_{m|m+1} = \tilde{B}_{1,m}\tilde{A}_{m|m+1} \tag{4.34}$$

$$\tilde{A}_{m|m+1} = \tilde{A}_{m+1,n} + B_{m+1,n} \tilde{B}_{m|m+1}$$
(4.35)

$$\tilde{A}_{1,n} = \tilde{A}_{1,m} \tilde{A}_{m|m+1} \tag{4.36}$$

где  $m = 1, 2, \ldots, n - 1.$ 

Система рекуррентных уравнений (4.29)-(4.36) и является "соотношениями переноса".

Покажем применение правила Ватсона на примере вывода первого из соотношений переноса. Уравнение Липпмана–Швингера (4.22) позволяет представить оператор рассеяния  $T_{1,n}$  системы слоев среды в виде суммы двух новых операторов

$$T_{1,n} = T_{1,n}^{1,m} + T_{1,n}^{m+1,n}, (4.37)$$

которые задаются системой двух операторных уравнений

$$T_{1,n}^{1,m} = T_{1,m} + T_{1,m} G_{\circ} T^{m+1,n}, \qquad (4.38)$$

$$T_{1,n}^{m+1,n} = T_{m+1,n} + T_{m+1,n} G_{\circ} T_{1,n}^{1,m}.$$
(4.39)

Уравнения (4.37)-(4.39), после применения к ним преобразования Фурье в плоскости *ху* и использования условия (4.19) непересечения слоев рассеивающей среды, принимают вид

$$T_{1,n}(\overline{k},\overline{k}') = T_{1,n}^{1,m}(\overline{k},\overline{k}') + T_{1,n}^{m+1,n}(\overline{k},\overline{k}'), \qquad (4.40)$$

где

$$T_{1,n}^{1,m}(\overline{k},\overline{k}') = T_{1,m}(\overline{k},\overline{k}') + \int_{\overline{p}_{\perp}} \frac{1}{2i\sigma_p} T_{1,m}(\overline{k},\overline{p}^-) T_{1,n}^{m+1,n}(\overline{p}^-,\overline{k}'), \qquad (4.41)$$

$$T_{1,n}^{m+1,n}(\overline{k},\overline{k}') = T_{m+1,n}(\overline{k},\overline{k}') + \int_{\overline{p}_{\perp}} \frac{1}{2i\sigma_p} T_{m+1,n}(\overline{k},\overline{p}^+) T_{1,n}^{1,m}(\overline{p}^+,\overline{k}').$$
(4.42)

Подставив вместо оператора рассеяния  $T_{1,n}^{1,m}$  его значение (4.41) в правую часть (4.40), умножив затем полученное равенство на множитель  $1/(2i\sigma_k)$  и положив  $\overline{k} = \overline{k}$  и  $\overline{k}'$ =  $\overline{k}^{+'}$ , придем к выражению

$$B_{1,n}(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp}) = B_{1,m}(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp}) + \int_{\overline{p}_{\perp}} \tilde{A}_{1,m}(\overline{k}_{\perp}, \overline{p}_{\perp}) B_{m|m+1}(\overline{p}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp}), \qquad (4.29')$$

которое является развернутой записью символической формы (4.29).

На примере уравнения (4.29') видно, что входящие в соотношения переноса (4.29)– (4.36) операторные волновые коэффициенты и амплитуды, определяются их ядрами в двумерном пространстве поперечного оси z волнового вектора  $\overline{k}_{\perp}$ , вследствие применения к волновому полю преобразования Фурье в плоскости xy.

Система рекуррентных уравнений (4.29)–(4.36) является выражением принципа инвариантного погружения, открытого Амбарцумяном [387] в теории переноса излучения как "инвариантность диффузно–отражательной способности среды по отношению к отнятию или прибавлению слоя конечной или бесконечно малой оптической толщины" и широко использованного Кляцкиным [388] в задачах о распространении волн.

Операторная волновая амплитуда  $A_{m|m+1}$  может быть исключена из уравнений (4.30, 4.31), также как и амплитуда  $\tilde{A}_{m|m+1}$  может быть исключена из уравнений (4.34, 4.35). Путем исключения этих амплитуд, соотношения переноса (4.29)–(4.36) превращаются в замкнутую систему рекуррентных уравнений, описывающих изменение волновых коэффициентов отражения и прохождения системы n-1 элементарных слоев при добавлении n-oro элементарного слоя

$$A_{1,n} = A_{n,n} \left( I - \tilde{B}_{1,n-1} B_{n,n} \right)^{-1} A_{1,n-1},$$
(4.43)

$$B_{1,n} = B_{1,n-1} + \tilde{A}_{1,n-1} B_{n,n} \left( I - \tilde{B}_{1,n-1} B_{n,n} \right)^{-1} A_{1,n-1}$$
(4.44)

И

$$\tilde{A}_{1,n} = \tilde{A}_{1,n-1} \left( I - B_{n,n} \tilde{B}_{1,n-1} \right)^{-1} A_{n,n},$$
(4.45)

$$\tilde{B}_{1,n} = \tilde{B}_{n,n} + A_{n,n}\tilde{B}_{1,n-1} \left( I - B_{n,n}\tilde{B}_{1,n-1} \right)^{-1} A_{n,n}.$$
(4.46)

Здесь I – единичный оператор, определенный ядром  $\delta_{\overline{k}_{\perp},\overline{k}'_{\perp}}$ .

Рекуррентные уравнения (4.43, 4.44) были записаны Газаряном [389] в случае модельной одномерной неоднородной диэлектрической среды. Система уравнений типа (4.45, 4.46) была выведена в работе Barnes и Pendry [385] на основе принципа суперпозиции волновых полей в случае трехмерной рассеивающей среды. Полная система рекуррентных уравнений (4.43)–(4.46) для коэффициента отражения и прохождения n - 1 слоев среды с добавленным n-ным слоем была выведена из соотношений переноса (4.30, 4.31, 4.34, 4.35) в работе [390] в случае трехмерной рассеивающей среды.

Barnes и Pendry [385] показали, что система рекуррентных уравнений (4.45, 4.46) имеет решение вида

$$\begin{bmatrix} \tilde{B}_{1,n} \cdot \tilde{A}_{1,n}^{-1} \\ \tilde{A}_{1,n}^{-1} \end{bmatrix} = M_n \begin{bmatrix} \tilde{B}_{1,n-1} \cdot \tilde{A}_{1,n-1}^{-1} \\ \tilde{A}_{1,n-1}^{-1} \end{bmatrix}$$
(4.47)

Здесь  $M_n$  – оператор "фундаментальная трансфер матрица"

$$M_{n} = \begin{bmatrix} A_{n,n} - \tilde{B}_{n,n} \cdot \tilde{A}_{n,n}^{-1} \cdot B_{n,n}, & \tilde{B}_{n,n} \cdot \tilde{A}_{n,n}^{-1} \\ -\tilde{A}_{n,n}^{-1} \cdot B_{n,n}, & \tilde{A}_{n,n}^{-1} \end{bmatrix}$$
(4.48)

представленный в терминах операторных волновых коэффициентов отражения и прохождения одного элементарного слоя.

Правило Ватсона (4.18)–(4.21) композиции операторов рассеяния позволяет также получить замкнутую систему уравнений для операторных волновых амплитуд волн в зазорах между элементарными слоями (уравнения для "локальных полей")

$$A_{m|m+1} = A_{m,m}A_{m-1|m} + \tilde{B}_{m,m}B_{m|m+1}, \qquad (4.49)$$

$$B_{m-1|m} = B_{m,m}A_{m-1|m} + \tilde{A}_{m,m}B_{m|m+1}, \qquad (4.50)$$

где m = 1, 2, ..., n - 1. Решение системы уравнений (4.49, 4.50) для "локальных полей" (см. [391, 392])

$$\begin{bmatrix} A_{m|m+1} \\ B_{m|m+1} \end{bmatrix} = M_m \begin{bmatrix} A_{m-1|m} \\ B_{m-1|m} \end{bmatrix},$$
(4.51)

показывает, что операторные волновые амплитуды волн в двух соседних зазорах связаны между собой посредством той же самой "фундаментальной трансфер матрицы" (4.48).

Впервые уравнения для "локальных полей" (4.49, 4.50) были записаны Кузнецовым и Будановым [393] на основе принципа суперпозиции волновых полей в задаче о многократном рассеянии волн на ансамбле электрических диполей.

## 4.2 Операторное уравнение Риккати

Рекуррентные уравнения (4.43, 4.44) и (4.45, 4.46) с "присоединенным слоем" выражают принцип инвариантного погружения для коэффициентов отражения и прохождения совокупности слоев среды. Обозначим толщину элементарного слоя среды как  $\Delta z$ . В случае бесконечно тонких слоев,  $\Delta z \rightarrow 0$ , для операторных волновых коэффициентов прохождения  $A_{n,n}$  $(\tilde{A}_{n,n})$  через и отражения  $B_{n,n}$   $(\tilde{B}_{n,n})$  от *n*-*ого* изолированного элементарного слоя запишем

$$A_{n,n} = I + \triangle A_{n,n} \qquad \triangle A_{n,n} = \mathcal{O}(\triangle z) \qquad B_{n,n} = \mathcal{O}(\triangle z) \tag{4.52}$$

$$\tilde{A}_{n,n} = I + \Delta \tilde{A}_{n,n} \qquad \Delta \tilde{A}_{n,n} = \mathcal{O}(\Delta z) \qquad \tilde{B}_{n,n} = \mathcal{O}(\Delta z).$$
(4.53)

Подстановка этих соотношений в правую часть уравнения (4.46) приводит, после отбрасывания членов, являющихся  $o(\Delta z)$ , к обобщенному дифференциальному уравнению Риккати в конечных разностях для операторного волнового коэффициента отражения  $\tilde{B}_{1,n}$  системы слоев среды

$$\frac{\tilde{B}_{1,n} - \tilde{B}_{1,n-1}}{\triangle z} = \frac{\tilde{B}_{n,n}}{\triangle z} + \frac{\triangle A_{n,n}}{\triangle z} \tilde{B}_{1,n-1} + \tilde{B}_{1,n-1} \frac{\triangle \tilde{A}_{n,n}}{\triangle z} + \tilde{B}_{1,n-1} \frac{B_{n,n}}{\triangle z} \tilde{B}_{1,n-1}.$$
(4.54)

Аналогичным образом, подстановка (4.52, 4.53) в правую часть уравнения (4.45) дает обобщенное дифференциальное уравнение для операторного волнового коэффициента  $\tilde{A}_{1,n}$  прохождения системы слоев

$$\frac{\tilde{A}_{1,n} - \tilde{A}_{1,n-1}}{\Delta z} = \tilde{A}_{1,n-1} \left( \frac{\Delta \tilde{A}_{n,n}}{\Delta z} + \frac{B_{n,n}}{\Delta z} \tilde{B}_{1,n-1} \right).$$
(4.55)

Полученные уравнения можно рассматривать как уравнения для коэффициентов отражения от и прохождения через "усеченную" поверхностную или объемную диэлектрическую структуру с параметром погружения вдоль оси z и заданными "начальными" условиями при z = 0. Как видно, коэффициенты уравнения Риккати (4.54) выражаются только через операторные волновые коэффициенты отражения и прохождения изолированного бесконечно тонкого перпендикулярного оси z "среза" структуры. Коэффициенты же уравнения для "прохождения" (4.55) выражаются дополнительно через вспомогательное решение уравнения Риккати для операторного волнового коэффициента отражения усеченной структуры.

## 4.3 Матричное уравнение Риккати. Рассеяние света на одномерной периодической поверхности и двумерной объемной структуре.

Рассмотрим случай двумерной рассеивающей среды с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon(\overline{r}) = \varepsilon(x, z)$  и потенциалом рассеяния  $V(\overline{r}) = V(x, z)$ . В этом случае, при отражении от и прохождении волны через слой двумерной рассеивающей среды, сохраняется компонента  $k_y$  волнового вектора  $\overline{k}$ . Неизменность компоненты  $k_y$  позволяет записать Фурье–образ оператора рассеяния  $T(\overline{k}, \overline{k}')$ , вычисленный в трехмерном k-пространстве, в виде

$$T(\overline{k}, \overline{k}') = \delta_{k_y, k_y'} T(k_y; k_x, k_z; k_x', k_z')$$

$$(4.56)$$

Здесь и далее сокращенная запись  $\delta_{p,p'}$  обозначает  $2\pi\delta(p-p')$ . Двумерный Фурьеобраз оператора рассеяния T(p; x, z; x', z') обозначен как  $T(p; k_x, k_z; k'_x, k'_z)$ . Оператор рассеяния удовлетворяет уравнению Липпмана–Швингера (4.3) с потенциалом рассеяния V(x, z) и функцией Грина свободного пространства  $G_{\circ}(x, y, z)$  с Фурье-образом  $G_{\circ}(p; x, z)$ , вычисленным по переменной y

$$G_{\circ}(p;x,z) = \int dy \exp(-ipy) G_{\circ}(x,y,z)$$
(4.57)

В случае двумерной рассеивающей среды, оператор рассеяния которой дается формулой (4.56), операторные волновые коэффициенты прохождения (4.10, 4.16) и отражения (4.11, 4.17) принимают вид

$$A(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp}) = \delta_{k_y, k'_y} A(k_x, k'_x), \qquad (4.58)$$

$$B(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp}) = \delta_{k_y, k'_y} B(k_x, k'_x), \qquad (4.59)$$

$$\tilde{A}(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp}) = \delta_{k_y, k'_y} \tilde{A}(k_x, k'_x), \qquad (4.60)$$

$$\tilde{B}(\overline{k}_{\perp}, \overline{k}'_{\perp}) = \delta_{k_y, k'_y} \tilde{B}(k_x, k'_x), \qquad (4.61)$$

где все величины в правой части равенств являются функциями компоненты  $k_y$  волнового вектора  $\overline{k}$ .

В случае тонкого среза  $L < z < L + \triangle L$ двумерной среды, решение методом возмущений уравнения Липпмана–Швингера (4.3) имеет вид

$$T(p; x, z; x', z') \cong V(x, z)\delta(x - x')\delta(z - z').$$
 (4.62)

Подстановка этого представления оператора рассеяния в выражения (4.58)–(4.61) дает, после устремления толщины среза к нулю  $\Delta L \rightarrow 0$ , следующие предельные

соотношения

$$\frac{\Delta A(k_x, k'_x)}{\Delta L} \longrightarrow \frac{1}{2i\sigma_k} \exp\left[-i(\sigma_k - \sigma_{k'})L\right] V(k_x - k'_x, L), \tag{4.63}$$

$$\frac{B(k_x, k'_x)}{\triangle L} \longrightarrow \frac{1}{2i\sigma_k} \exp\left[i(\sigma_k + \sigma_{k'})L\right] V(k_x - k'_x, L), \tag{4.64}$$

$$\frac{\triangle A(k_x, k'_x)}{\triangle L} \longrightarrow \frac{1}{2i\sigma_k} \exp\left[i(\sigma_k - \sigma_{k'})L\right] V(k_x - k'_x, L), \tag{4.65}$$

$$\frac{\tilde{B}(k_x, k'_x)}{\Delta L} \longrightarrow \frac{1}{2i\sigma_k} \exp\left[-i(\sigma_k + \sigma_{k'})L\right] V(k_x - k'_x, L).$$
(4.66)

Здесь введено обозначение

$$V(p,z) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-ipx) V(x,z)$$
(4.67)

Предельные значения (4.63)–(4.66) позволяют записать операторное уравнение Риккати (4.54) для величины R(q,q'), определяемой подстановкой

$$\tilde{B}(k_x, k'_x) = \exp\left[-i(\sigma_k + \sigma_{k'})L\right] R(k_x, k'_x).$$

$$(4.68)$$

Уравнение Риккати для R(q,q') имеет вид

$$\frac{dR(q,q')}{dz} - i(\sigma_q + \sigma_{q'})R(q,q') 
= \frac{1}{2i\sigma_q}V(q-q',z) + \int_{q_1}\frac{1}{2i\sigma_q}V(q-q_1,z)R(q_1,q') 
+ \int_{q_1}R(q,q_1)\frac{1}{2i\sigma_{q_1}}V(q_1-q',z) 
+ \int_{q_1}\int_{q_2}R(q,q_1)\frac{1}{2i\sigma_{q_1}}V(q_1-q_2,z)R(q_2,q'),$$
(4.69)

где  $\sigma_q = (k_o^2 - q^2 - k_y^2)^{1/2}$  и  $\int_q = (2\pi)^{-1} \int dq.$ 

Уравнение типа (4.69) было впервые выведено другим методом Кляцкиным [388] для волнового коэффициента отражения от трехмерной непрерывной неоднородной среды.

В терминах величины R(q,q'), введенной подстановкой (4.68), Фурье-образ, вычисленный в плоскости xy, отраженного от двумерной среды, z > L, волнового поля (4.15) принимает вид

$$\tilde{\Psi}(\overline{k}_{\perp},z) = \tilde{\Psi}_{\circ}(\overline{k}_{\perp},z) + \exp\left[i\sigma_{k}(z-L)\right] \int_{k'_{x}} R(k_{x},k'_{x})\tilde{\tilde{\Psi}}_{\circ}(k'_{x},k_{y}), \qquad (4.70)$$

где  $\tilde{\tilde{\Psi}}_{\circ}(\overline{k}_{\perp}) = \exp(-i\sigma_k L)\tilde{\Psi}_{\circ}(\overline{k}_{\perp}).$ 

Аналогичным образом, подстановка предельных значений (4.63)–(4.66) в правую часть ассоциированного с уравнением Риккати обобщенного дифференциального уравнения для операторного волнового коэффициента прохождения (4.55) позволяет записать для величины  $\mathcal{T}(q,q')$ , вводимой равенством

$$\tilde{A}(k_x, k'_x) = \exp(-i\sigma_{k'}L) \mathcal{T}(k_x, k'_x), \qquad (4.71)$$

следующее уравнение

$$\frac{d\mathcal{T}(q,q')}{dz} - i\sigma_{q'}\mathcal{T}(q,q') = \int_{q_1} \mathcal{T}(q,q_1) \frac{1}{2i\sigma_{q_1}} V(q_1 - q',z) 
+ \int_{q_1} \int_{q_2} \mathcal{T}(q,q_1) \frac{1}{2i\sigma_{q_1}} V(q_1 - q_2,L) R(q_2,q').$$
(4.72)

Фурье–образ, вычисленный в плоскости xy, прошедшего, z < 0, через слой двумерной рассеивающей среды волнового поля (4.14) в терминах величины  $\mathcal{T}(q,q')$  имеет вид

$$\tilde{\Psi}(\overline{k}_{\perp},z) = \exp(-i\sigma_k z) \int_{k'_x} \mathcal{T}(k_x,k'_x) \tilde{\tilde{\Psi}}_{\circ}(k'_x,k_y).$$
(4.73)

Введем две модели периодической структуры : гофрированная поверхность с профилем в виде периодической функции z = f(x) с треугольной ячейкой (см. рис. 4.2.(a)) и система диэлектрических цилиндров, лежащих параллельно плоской границе раздела xy свободного пространства и среды, ориентированных по оси y и эквидистантно расположенных вдоль оси x (см. рис. 4.2.(б)).

Поверхность z = f(x) разделяет пространство на два полупространства z > f(x)и z < f(x) с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon^{bac}$  и  $\varepsilon$ , соответственно. Между двумя однородными полупространствами  $z > h = \max_x f(x)$  и z < 0 находится неоднородная переходная область 0 < z < f(x). Представим нижнее по оси z полупространство в виде двух слоев :  $-L_o < z < 0$  и  $z < -L_o$  с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$  и  $\varepsilon^{bac}$ , соответственно. Устремление плоскости  $z = -L_o$  к нулю или к бесконечности (z < 0) позволит рассмотреть оптические свойства периодической структуры без подложки и на толстой подложке.

Диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon(x,z)$  переходной области границы раздела двух сред может быть представлена в виде

$$\varepsilon(x,z) = \varepsilon^{bac} + (\varepsilon - \varepsilon^{bac}) \sum_{\mu = -\infty}^{\infty} \left\{ H \left[ x - x'_{\mu}(z) \right] - H \left[ x - x''_{\mu}(z) \right] \right\}$$
(4.74)

Здесь величины  $x'_{\mu}(z)$  и  $x''_{\mu}(z)$ , соотносящиеся как  $x'_{\mu}(z) < x''_{\mu}(z)$ , являются корнями уравнения

$$f(x) = z, \tag{4.75}$$



Рис. 4.2.: Иллюстрация двух периодических структур : (a) гофрированная поверхность с профилем в виде периодической функции z = f(x) с треугольной ячейкой, разделяющая две однородные диэлектрические или диэлектрическую и металлическую среды с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon^{bac}$  и  $\varepsilon$ , соответственно; (б) двумерная фотонная структура, состоящая из слоев диэлектрических цилиндров, параллельных оси y и эквидистантно расположенных вдоль оси x. На рис.(a) показан способ расслоения на элементарные слои переходной области границы раздела двух сред.

где 0< <br/> z < h;через H(x)обозначена функция "ступеньки", т.е.<br/>  $H(x){=}1,$ если  $x \ge 0$  и  $H(x){=}0,$ есл<br/>и $x <\!0.$ 

Предположим, что функция f(x) имеет период  $\Lambda$ , т.е.  $f(x) = f(x + \Lambda)$ , и симметрична относительно оси z, т.е. f(x) = f(-x). В таком случае можем записать

$$x'_{\mu}(z) = -x_{\circ}(z) + \mu\Lambda,$$
 (4.76)

$$x''_{\mu}(z) = x_{\circ}(z) + \mu\Lambda,$$
 (4.77)

где  $\mu = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ 

Соотношения (4.74, 4.76, 4.77) позволяют записать для Фурье-образа (4.67) потенциала рассеяния (4.4) следующее выражение

$$V(q,z) = 2V_{\circ} \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} f_{\mu}(z)\delta\left(q - \frac{2\pi\mu}{\Lambda}\right), \qquad (4.78)$$

где  $V_{\circ}=-k_{\circ}^2(arepsilon-arepsilon^{bac}$ и функция преобразования оптических мод

$$f_{\mu}(z) = \frac{1}{\mu} \sin\left[\frac{2\pi\mu}{\Lambda} x_{\circ}(z)\right].$$
(4.79)

Вернемся к уравнению Риккати (4.69). Решение этого уравнения для случая рассеивающего потенциала переходной области, Фурье-образ которого (4.67) дается формулой (4.78), ищем в виде

$$R(q,q') = \sum_{\mu = -\infty}^{\infty} R_{\mu,0}(q') \delta_{q,q'+2\pi\mu/\Lambda}$$
(4.80)

Граничное условие

$$R(q,q') \longrightarrow R(q)\delta_{qq'}$$
 при  $z \to 0,$  (4.81)

где

$$R(q) = R_{\infty}(q) \frac{1 - \exp(2i\sigma_{1q}L_{\circ})}{1 - R_{\infty}^{2}(q)\exp(2i\sigma_{1q}L_{\circ})}$$
(4.82)

является коэффициентом отражения от однородного слоя  $-L_{\circ} < z < 0$ , для которого  $\sigma_{1q} = (k_1^2 - q^2 - k_y^2)^{1/2}, \, k_1 = (\omega/C)\sqrt{\varepsilon}$ и

$$R_{\infty}(q) = \frac{\sigma_q - \sigma_{1q}}{\sigma_q + \sigma_{1q}}.$$
(4.83)

Последнее равенство является предельным значением выражения (4.82) при  $L_{\circ} \rightarrow \infty$ .

Введем матричную величину  $R_{\mu,\nu}(q')$ , определяемую как

$$R_{\mu,\nu}(q') = R_{\mu-\nu,0}\left(q' + \frac{2\pi\nu}{\Lambda}\right) \tag{4.84}$$

где  $\mu, \nu = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$  Для этой матричной величины операторное уравнение Риккати (4.69) принимает вид матричного уравнения

$$\frac{dR_{\mu,\nu}}{dz} - i\left[\sigma(\mu) + \sigma(\nu)\right]R_{\mu,\nu} = \alpha(\mu)f_{\mu-\nu}(z) + \sum_{\mu_1=-\infty}^{\infty} \alpha(\mu)f_{\mu-\mu_1}(z)R_{\mu_1,\nu} + \sum_{\nu_1=-\infty}^{\infty} R_{\mu,\nu_1}\alpha(\nu_1)f_{\nu_1-\nu}(z) + \sum_{\mu_1=-\infty}^{\infty} \sum_{\nu_1=-\infty}^{\infty} R_{\mu,\nu_1}\alpha(\nu_1)f_{\nu_1-\mu_1}(z)R_{\mu_1,\nu},$$
(4.85)

в диапазоне 0 < z < h и

$$R_{\mu,\nu}(q') \longrightarrow R\left(q' + \frac{2\pi\nu}{\Lambda}\right)\delta_{\mu-\nu,0},\tag{4.86}$$

в случае  $z \to 0$ . В уравнении (4.85) величина  $\sigma(\mu)$  обозначает  $\sigma_q = (k_o^2 - q^2 - k_y^2)^{1/2}$ при  $q = q' + 2\pi\mu/\Lambda$ ;  $2\pi\alpha(\mu) = -iV_o/\sigma(\mu)$ . В уравнении (4.86) символ Кронекера обозначен через  $\delta_{\mu,\nu}$ .

Выясним физический смысл величины  $R_{\mu,0}(q')$ . Для этого подставим разложение (4.80) в правую часть выражения (4.70), описывающего отраженное от переходной области волновое поле. Результат такой подстановки в координатном представлении имеет вид (z > h)

$$\tilde{\Psi}(\overline{r}) = \exp\left[i\overline{k}_{\circ}(\overline{r} - h\hat{z})\right] + \sum_{\mu = -\infty}^{\infty} R_{\mu,0}(k_{ox};h) \exp\left[i\overline{k}_{\mu}^{+}(\overline{r} - h\hat{z})\right].$$
(4.87)

Здесь  $\overline{k}_{\circ}$  – волновой вектор падающей плоской волны с нулевой  $k_{\circ y}$  компонентой  $k_{\circ y} = 0$ ; волновой вектор  $\overline{k}_{\mu}^{+}$  отраженной от переходной области волны (блоховской моды, см., например, [394]), задаваемой компонентами  $k_{\mu x}^{+} = k_{\circ x} + 2\pi \mu / \Lambda$  и  $k_{\mu z}^{+} = \sigma_q$  при  $q = k_{\mu x}^{+}$ . Заметим, что выражение (4.87) записано для области пространства  $z \ge h$ . Оно показывает, что величина  $R_{\mu,0}(k_{\circ x};h)$  является парциальным коэффициентом отражения падающей волны от переходной области в блоховскую моду с номером  $\mu$  (блоховский коэффициент отражения), генерированную в переходной области при рассеянии на ней падающей волны.

Так же как и уравнение Риккати (4.69), может быть приведено к матричному виду ассоциированное уравнение (4.72) в случае переходной области границы раздела сред, характеризуемой потенциалом рассеяния (4.78) с Фурье–образом, вычисляемым по преобразованию (4.67).
Решение ассоциированного уравнения (4.72) ищем в виде

$$\mathcal{T}(q,q') = \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} \mathcal{T}_{\mu,0}(q') \delta_{q,q'+2\pi\mu/\Lambda}$$
(4.88)

Граничные условия

$$\mathcal{T}(q,q') \longrightarrow \mathcal{T}(q)\delta_{qq'}$$
 при  $z \to 0,$  (4.89)

где

$$\mathcal{T}(q) = \frac{4\sigma_q \sigma_{1q}}{(\sigma_q + \sigma_{1q})^2 \exp(-i\sigma_{1q}L_\circ) - (\sigma_q - \sigma_{1q})^2 \exp(i\sigma_{1q}L_\circ)}$$
(4.90)

является коэффициентом прохождения однородного слоя  $-L_{\circ} < z < 0$ , соответствующим коэффициенту отражения (4.82) от этого слоя. Для величины  $\mathcal{T}_{\mu,\nu}(q')$ , определенной соотношением

$$\mathcal{T}_{\mu,\nu}(q') = \mathcal{T}_{\mu-\nu,0}(q' + 2\pi\nu/\Lambda), \qquad (4.91)$$

где  $\mu,\nu\,=\,0,\,\pm\,1,\,\pm\,2,\,\ldots,$  получаем замкнутую систему уравнений

$$\frac{d\mathcal{T}_{\mu,\nu}}{dz} - i\sigma(\nu)\mathcal{T}_{\mu,nu} = \sum_{\nu_1 = -\infty}^{\infty} \alpha(\nu_1) f_{\nu_1 - \nu}(z) 
+ \sum_{\mu_1 = -\infty}^{\infty} \sum_{\nu_1 = -\infty}^{\infty} \mathcal{T}_{\mu,\nu_1} \alpha(\nu_1) f_{\nu_1 - \mu_1}(z) R_{\mu_1,\nu}$$
(4.92)

в случае 0 < z < h и

$$\mathcal{T}_{\mu,\nu}(q') \longrightarrow \mathcal{T}(q_1 + 2\pi\nu/\Lambda)\delta_{\mu-\nu,0}$$
 (4.93)

при  $z \rightarrow 0$ .

Физический смысл величины  $\mathcal{T}_{\mu,0}(q')$  выясним, как и ранее для коэффициента отражения, подстановкой решения (4.88) в правую часть выражения (4.73), записанного для прошедшего переходный слой волнового поля. Результат подстановки в координатном представлении имеет вид

$$\tilde{\Psi}(\overline{r}) = \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} \mathcal{T}_{\mu,0}(k_{0,x};h) \exp\left\{i\overline{k_{\mu}} \left[\overline{r} + (z+L_{\circ})\hat{z}\right]\right\}$$
(4.94)

при  $z + L_{\circ} < 0$ . Здесь  $\overline{k_{\mu}}$  – волновой вектор прошедшей переходную область блоховской моды, задаваемый компонентами  $k_{\mu x}^{-} = k_{\circ x} + 2\pi \mu / \Lambda$  и  $k_{\mu z}^{-} = -\sigma_q$  при  $q = k_{\mu x}^{-}$ . Из равенства (4.94) следует, что величина  $\mathcal{T}_{\mu,0}(k_{\circ x};h)$  является парциальным коэффициентом прохождения переходного слоя по блоховской моде с номером  $\mu$  (блоховский коэффициент прохождения). Матричное уравнение Риккати (4.85) и ассоциированное с ним уравнение (4.92) позволяют провести расчет коэффициентов отражения от и прохождения через одномерную периодическую поверхность раздела двух диэлектрических или диэлектрической и металлической сред. Кроме того, те же уравнения позволяют рассчитать коэффициент отражения и прохождения системы двумерных объёмных периодических структур, типа изображенной на рис. 4.2.(б). Отличие в описании рассеяния оптического излучения на двумерной объёмной периодической структуре, состоящей из системы параллельных цилиндров, от одномерной периодической поверхности состоит в различном задании функции  $x_o(z)$ , входящей в матрицу взаимного преобразования блоховских мод  $f_{\mu}(z)$  (см. формулу (4.79)). В случае одномерной дифракционной решетки с треугольной элементарной ячейкой (см. рис. 4.2.(а)), функция  $x_o(z)$  дается формулой

$$x_{\circ}(z) = \frac{\Lambda}{2} \left( 1 - \frac{z}{h} \right). \tag{4.95}$$

В случае периодической структуры – фотонного кристалла, состоящей из слоев диэлектрических цилиндров (см. рис. 4.2.(б)), функция  $x_{\circ}(z)$  определяется формулой

$$x_{\circ}(z) = \sqrt{R^2 - (z - n\Lambda)^2},$$
 (4.96)

если  $-R + n\Lambda < z < R + n\Lambda$  при сечении плоскостью z = const слоя цилиндров с номером  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$  Если же секущая плоскость находится в промежутке между слоями, то матрица (4.79) имеет нулевые компоненты. Заметим, что использование в вышеприведенной формуле обозначения R для радиуса цилиндров исключает путаницу с коэффициентом отражения  $R_{\mu,\nu}$ , т.к. последний имеет индексы.

Необходимо обратить внимание на то обстоятельство, что уравнение (4.92) для матричного коэффициента прохождения через усеченную периодическую структуру содержит матричный коэффициент отражения от такой структуры в качестве коэффициента. Это осложняет проведение численных расчетов. Однако, в случае непоглощающего материала периодической структуры расчет прошедшей через нее мощности падающего излучения значительно упрощается. Покажем это следующим образом. Соотношения (4.87) и (4.94) описывают волновое поле, отраженное от и прошедшее через переходную область периодической границы раздела двух сред. Подставив эти выражения в формулу вектора Пойнтинга  $\overline{\Pi} = (1/2)(\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*)$ , где звездочка означает эрмитово сопряжение, получим выражения

$$\Pi_{z}(z=h) = k_{\circ z} + \sum_{\mu} k_{\mu z}^{+} |R_{\mu,0}(k_{\circ x};h)|^{2}, \qquad (4.97)$$

$$\Pi_{z}(z = -L_{\circ}) = \sum_{\mu} |k_{\mu z}^{-}|\mathcal{T}_{\mu,\circ}(k_{\circ x};h)|^{2}$$
(4.98)

для потока энергии в отраженном и прошедшем волновом поле, соответственно. Здесь z – компонента вектора Пойнтинга усреднена в плоскости z = h для отраженного поля и в плоскости  $z = -L_{\circ}$  для прошедшего поля. Суммирование в правой части (4.97) и (4.98) проводится только по распространяющимся блоховским модам, определяемым неравенством

$$|k_{\circ x} + 2\pi\mu/\Lambda| \le k_{\circ}. \tag{4.99}$$

На основании теоремы Пойнтинга для непоглощающей рассеивающей среды потоки (4.97) и (4.98) должны быть равными. Таким образом, теорема Пойнтинга устанавливает связь между блоховскими коэффициентами отражения от и прохождения через периодическую непоглощающую структуру.

Численные расчеты уравнения Риккати (4.85) проводились методом Runge–Kutta (Рунге–Кутта) 4 порядка с вложенной схемой 5 порядка (модификация Cash and Karp, см., например, http://www.ulib.org/webRoot/Books/Numerical\_Recipes), что позволяет автоматически выбирать шаг интегрирования, необходимый для обеспечения заданной точности вычислений (задавалась стандартная в вычислениях указанным методом относительная ошибка 10<sup>-5</sup>).

Как видно из (4.85), матричное уравнение Риккати эквивалентно бесконечному числу уравнений. В расчетах удерживались уравнения для первых 49 и 14 мод, т.е. решались системы из 49×49 и 14×14 уравнений. Сравнение результатов расчетов показало хорошую сходимость итерационной схемы и достаточность учета первых 29 блоховских мод,  $\mu$ ,  $\nu = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm 14$  (см. крестики (+) и сплошные линии со значками на рис. 4.3.).

Рассматривался случай нормального падения ТЕ поляризованной электромагнитной волны из свободного пространства на периодическую поверхностную или объемную структуры (см. рис. 4.2.(a,б)). Рассчитывался матричный коэффициент отражения R с комплексными элементами  $R_{\mu,\nu}$ . Физический смысл имеют элементы  $R_{\mu,o}$ . На последующих графиках приведены зависимости для модуля и аргумента коэффициента отражения

$$R_{\mu,\circ} = |R_{\mu,\circ}| \exp(i \arg R_{\mu,\circ}), \qquad \text{где} \qquad \cos(\arg R_{\mu,\circ}) = \frac{\Re R_{\mu,\circ}}{|R_{\mu,\circ}|}. \tag{4.100}$$



Рис. 4.3.: Результаты расчетов модуля (а,б) и фазы (в,г) коэффициента отражения ТЕ поляризованной электромагнитной волны от серебрянной ( $\varepsilon = -17.5 + i \times 0.7$  для  $\lambda = 0.6328$  мкм) дифракционной решетки с треугольным профилем (см. рис. 4.2.(а)). Расчеты проведены для случая нормального падения волны из свободного пространства ( $\varepsilon^{bac}=1$ ) на решетки с разным периодом  $\Lambda$ , но одинаковой высотой профиля  $h/\lambda$ = 1.1. Решетка лежит на полубесконечной подложке  $L_{\circ} \to \infty$ . Номер кривой соответствует дифракционному порядку отраженной волны ( $\mu = 0$  – зеркальное отражение). Расчет уравнения Риккати (4.85) проведены с учетом первых 29 блоховских мод ( $\mu$ ,  $\nu = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm 14$ ). Крестиками (+) показаны результаты расчетов с учетом первых 49 мод.

Угловой спектр дифрагированных спектральных порядков можно определить, исходя из продольной к оси x компоненты  $\overline{k}_{\mu x}^+$  волнового вектора  $\overline{k}_{\mu}^+$  в свободном пространстве

$$\overline{k}_{\mu x}^{+} \equiv k_{\circ} \sin \alpha_{\mu x} = k_{\circ x} + \frac{2\pi\mu}{\Lambda}.$$
(4.101)

Отсюда

$$\sin \alpha_{\mu x} = -\sin \alpha + \frac{\lambda}{\Lambda} \mu, \qquad (4.102)$$

т.к.  $k_{\circ x} = -k_{\circ} \sin \alpha$  (см. рис. 4.2.(а)),  $(k_{\circ}\Lambda)^{-1} = (2\pi\sqrt{\varepsilon^{bac}})^{-1}\lambda/\Lambda$ ,  $\varepsilon^{bac}=1$ . В случае нормального падения ( $\alpha=0$ ) и, например,  $\lambda/\Lambda = 1/3$ , имеем  $\alpha_{\pm 1,x} \approx \pm 19.5^{\circ}$ ,  $\alpha_{\pm 2,x} \approx \pm 41.8^{\circ}$  и  $\alpha_{\pm 3,x} \approx \pm 89.96^{\circ}$ . Заметим, что третья мода ( $\mu = \pm 3$ ) распространяется вдоль поверхности, а, следовательно, не уносит от поверхности рассеянной в эту моду энергии падающего электромагнитного поля.

Рисунок 4.3. иллюстрирует зависимость коэффициента отражения ТЕ поляризованной волны от периода модулированной поверхности с треугольным профилем. Два верхних (a,б) графика на этом рисунке показывают зависимость модуля коэффициента отражения нормально падающей на поверхность волны в дифрагированные спектральные порядки от нулевого (зеркальное отражение) до пятого; соответствующие кривые для фаз приведены на двух нижних (в,г) графиках. В качестве периодической поверхности выбрана, следуя работе Ахманова [378], серебрянная дифракционная решетка. Расчеты проводились для двух длин волн : для излучения HeNe лазера с  $\lambda = 0.6328$  мкм и для волны  $\lambda = 1$  мкм. Выбранным длинам волн соответствуют следующие (в том же порядке) значения диэлектрической проницаемости серебра :  $\varepsilon = -17.5 + i \times 0.7$  и  $\varepsilon = n^2 = (0.192 + i \times 6.83)^2 = -46.612 + i \times 2.62.$ 

Заметим, что диэлектрическая проницаемость с отрицательной действительной частью характерна не только для металлов, но и для кремния. Например, согласно данным работы [37], на длине волны  $\lambda = 0.2883$  мкм (4.3 Эв) кремний при комнатной температуре характеризуется диэлектрической проницаемостью порядка  $\varepsilon = -10 + i \times 40$ , независимо от типа проводимости и уровня легирования бором и фосфором (от 5 × 10<sup>14</sup> и до 4 × 10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>). На бо́льших длинах волн действительная часть диэлектрической проницаемости кремния, проходя через максимум при  $\lambda = 0.3815$ мкм (3.25 Эв)  $\varepsilon = 41.2 + i \times 12.35$  (для чистого Si), уменьшается до  $\varepsilon = 15.3 + i \times 0.62$ при  $\lambda = 0.62$  мкм (2 Эв). Как видно, мнимая часть диэлектрической проницаемости кремния монотонно уменьшается с ростом длины волны. При длине волны  $\lambda =$ 



Рис. 4.4.: Расчет уравнения Риккати (4.85) в двухмодовом приближении : нулевая и третья моды (левая колонка графиков), нулевая и четвертая моды (правая колонка графиков). Сплошные линии без значков – двухмодовое приближение, сплошные линии с (•) и ( $\nabla$ ) заимствованы из рис. 4.3.(вместе с условиями расчета).

0.62 мкм (2 Эв) значение мнимой части  $\varepsilon$  кремния становится сравнимым с ошибкой измерений, так что авторы [37] рекомендуют характеризовать кремний чисто действительным коэффициентом преломления n = 3.912 при энергии фотонов, равной 2 эВ (при меньших энергиях, вплоть до 0.2 эВ, коэффициент преломления *Si* уменьшается в десятых долях).

На рис. 4.3. стрелками показаны аномалии Вуда релеевского типа. Слева от любой из стрелок, где выполняется условие  $\lambda/\Lambda < 1/\mu$ , находятся однородные волны данного дифракционного порядка; справа – неоднородные волны. Аномалии Вуда релеевского типа имеют следующее происхождение. Дифракция падающей на решетку волны обуславливает появление волн типа волн Блоха, распространяющихся вдоль переходной области между средами (форму границы раздела сред задает функция z = f(x)) с перпендикулярной оси z компонентой волнового вектора, определяемой обычным условием отражения Брегта. Взаимная трансформация однородных и неоднородных волн происходит, если абсолютное значение компоненты  $k_{\perp}$  их волнового вектора  $\overline{k}$  (см. рис. 4.1.) оказывается равным волновому числу  $k_{\circ}$  волны в свободном пространстве,  $\sigma_k = (k_{\circ}^2 - k_{\perp}^2)^{1/2} = 0$ .

Графики (a,6) рис. 4.3. демонстрируют эффект асимметрии в резонансном рассеянии плоской падающей волны на периодической поверхности. Действительно, модуль коэффициента отражения, как функция периода  $\Lambda$  дифракционной решетки, плавно изменяется по мере приближения к резонансному рассеянию в области однородных волн (слева от стрелок для каждой моды) и резко изменяется в области неоднородных волн (справа от стрелок).

Кривая с нулевым номером ( $\mu = 0$ ) на рис. 4.3.(а) иллюстрирует эффект подавления зеркального отражения : коэффициент отражения почти равен единице при  $\lambda/\Lambda = 0.5$  и на порядок величины меньше для более плавного профиля решетки ( $\lambda/\Lambda \sim 0.25$ ).

Такое же значительное изменение претерпевает и фаза при отражении волны : согласно графикам (в,г) рис. 4.3., изменение фазы зеркально отраженной волны и третьего дифракционного порядка составляет  $\pi/2$ , а, например, второго дифракционного порядка – до  $\pi$ .

Отметим еще одно важное обстоятельство, непосредственно следующее из графиков рис. 4.3.. При рассеянии волны на решетке происходит существенное перераспределение энергии между разными дифракционными порядками. На графиках можно наблюдать как резонансные условия для  $\mu$ -ой моды искажают ход кривых, соот-



Рис. 4.5.: Поведение модуля коэффициента отражения излучения HeNe лазера ( $\lambda = 0.6328$  мкм) от усеченной периодической поверхности в зависимости от периода ( $\Lambda$ ) модуляции поверхности. Поверхность усекалась плоскостями z = h/50 (+), z = h/10 ( $\circ$ ), z = h/2 (сплошная линия). Значки ( $\bullet$ ) и ( $\blacksquare$ ) соответствуют зеркальному ( $\mu$ =0) и скользящему ( $\mu$ =3) отражению от неусеченной поверхности. Условия расчета см. в подписи к рис. 4.3..

ветствующих соседним модам. К примеру, все особенности кривой нулевой моды определяются резонансами на других модах (стрелки на графиках, начиная с левой, соответствуют резонансному рассеянию 5, 4, 3 и 2 модам). Столь существенное перераспределение энергии электромагнитного поля между различными дифракционными порядками ограничивают минимальное число мод, учет которых в расчетах необходим для получения адекватного результата. Например, рис. 4.4. иллюстрирует низкую точность двухмодового приближения. Как видно из верхнего ряда графиков этого рисунка, нулевая мода, вычисленная в двухмодовом приближении, теряет все свои особенности, обусловленные резонансной трансформацией однородных и неоднородных волн. Третья или четвертая моды описываются удовлетворительно в области однородных волн (левее  $\lambda/\Lambda = 1/3$  для  $\mu = 3$  и левее  $\lambda/\Lambda = 0.25$  для  $\mu$ = 4), но плохо в области неоднородных волн (правее указанных значений). Фазы, рассчитанные в двухмодовом приближении, и вовсе теряют всю информацию.

В начале текущей главы было отмечено, что техника расслоения переходной области границы раздела двух сред, примененная для вывода соотношений переноса, органична основным технологическим приемам микроэлектроники – послойному наращиванию или стравливанию микроэлектронной структуры. Рисунок 4.5. иллюстрирует эти слова. Исхоля из линамики изменения коэффициента отражения волн лля нулевого (верхний график) и третьего (нижний график) дифракционных порядков, возможно отслеживание развития поверхностного рельефа в реальном времени процесса профилирования некоторой поверхности. Например, нулевой спектральный порядок характеризуется почти полным отражением от плоской серебрянной поверхности. По мере развития рельефа, модуль коэффициента отражения уменьшается, к примеру, на порядок величины для  $\lambda/\Lambda = 0.25$  (уменьшение модуля коэффициента отражения символически показано стилизированной стрелкой, направленной в сторону убывания ординаты, на верхнем графике рис. 4.5.). И, напротив, третий, скользящий вдоль поверхности, дифракционный порядок характеризуется увеличением коэффициента отражения почти на три порядка по мере развития профиля серебрянной поверхности (см. стилизованную стрелку, направленную в сторону увеличения ординаты на нижнем графике рис. 4.5.).

Рисунок 4.6. иллюстрирует другой менее известный тип аномалий Вуда. Это т.н. параллельные аномалии, наблюдаемые как минимумы (помечены стрелками) коэффициента отражения ТЕ поляризованной волны от решетки в определенных диапазонах глубин её рельефа. Этот тип аномалий был экспериментально изучен



Рис. 4.6.: Зависимость коэффициента отражения ТЕ поляризованной электромагнитной волны, нормально падающей на периодическую поверхность, от глубины hпрофиля поверхности. Расчеты проведены для серебрянной поверхности (n = 0.192+  $i \times 6.83$ , т.е.  $\varepsilon = n^2 = -46.612 + i \times 2.62$  для  $\lambda = 1$  мкм) (a,6) и некоторой диэлектрической поверхности ( $\varepsilon = 5$ ) (в) с треугольной ячейкой (г);  $\lambda/\Lambda = 1/3 + 10^{-7}$ , полубесконечной подложки  $L_{\circ} \to \infty$ . Номер кривой соответствует дифракционному порядку отраженной волны. Серые боксы на оси абсцисс (a, b) изображают экспериментально определенные [395] интервалы глубин (см. формулу (4.103)) профиля, в которых наблюдается резкое уменьшение коэффициента отражения ТЕ поляризованной волны.

Palmer [396] и, поэтому, известен как аномалии Вуда-Палме. Результаты исследований Palmer были позже обобщены Hessel и Oliver [395] в виде неравенств

$$\frac{n}{2} > \frac{h}{\lambda} > \frac{2n-1}{4}, \qquad n = 1, 2, \dots,$$
(4.103)

где *h* – глубина профиля поверхности. Интервалы значений *h*/*λ*, определяемые этими неравенствами, изображены в виде серых боксов, лежащих на оси абсцисс графиков 4.6.(а,в). Как видно, минимумы коэффициента отражения, рассчитанные по уравнению Риккати (4.85), лежат в пределах экспериментально установленных диапазонов глубин профиля серебрянной решетки.

График 4.6.(б) показывает, что фаза отраженной волны может изменяться на  $\pi$ при достаточно малом изменении глубины профиля поверхности. Например, фаза зеркально отраженной волны переворачивается при изменении отношения  $h/\lambda$  от 0.4 до 0.6 и совершает целый круг (изменяется на  $2\pi$ ) в диапазоне  $1.5 \leq h/\lambda \leq 2$ .

Рисунок 4.6.(г) поясняет причину возникновения параллельных аномалий Вуда-Палме. При рассеянии оптического излучения на дифракционной решетке возможно явление многократного отражения излучения между стенками каждой из впадин периодической поверхности этой решетки. Эффект многократного отражения излучения между стенками впадин при определенном соотношении глубины впадин и длины падающей на поверхность волны приводит к захвату энергии электромагнитной волны, что проявляется в виде уменьшения коэффициента отражения волны от периодической поверхности. Согласно [395], аккумулированная во впадине, как в полуоткрытом резонаторе, энергия электромагнитного поля может либо переизлучиться в свободное пространство, либо поглотиться в материале решетки. В случае переизлучения аккумулированной энергии поля в свободное пространство, очевидна анология (см. стр. 37) с распространением квазимонохроматического волнового пакета в дискретной случайно-неоднородной среде, состоящей из диэлектрических сфер, настроенных по несущей частоте пакета на резонансное рассеяние их объемной модой Ми [68, 70, 72].

Необходимо отметить, что параллельные аномалии Вуда–Палме не связаны с возбуждением поверхностных плазмонов в материале решетки, т.к. они наблюдаются в случае ТЕ поляризации падающей на решетку волны, когда электрический вектор волны параллелен образующей рельефа поверхности. Поясним, что ориентация электрического вектора падающего излучения перпендикулярно образующей рельефа одномерной дифракционной решетки приводит к т.н. перпендикулярным аномалиям Вуда.



Рис. 4.7.: Изменение коэффициента отражения ТЕ поляризованной электромагнитной волны, обусловленное углублением треугольного профиля элементарной ячейки серебрянной периодической поверхности. Параметры расчета : нормальное падение волны ( $\alpha$ =0) из свободного пространства,  $\varepsilon = -17.42 + i \times 0.58$ ,  $\lambda/\Lambda = 0.6471$ , полубесконечная подложка  $L_{\circ} \rightarrow \infty$ .



Рис. 4.8.: Зависимость отраженной мощности нормально падающей на 2D фотонную структуру (см. рис. 4.2.(б)) ТЕ поляризованной плоской волны, от длины волны при разном числе слоев диэлектрических цилиндров. Расчет коэффициента отражения проведен по уравнению Риккати 4.85. Параметры расчета :  $\varepsilon^{bac} = 1$ ,  $\varepsilon = (2.9)^2$ ;  $\Lambda = 4$ , R = 0.6,  $\lambda = 7$ , 9, 12 (отн. ед.),  $L_{\circ} = 0$  (без подложки).

Представляют интерес три следствия из результатов, представленных на рис. 4.6.. Во–первых, аномалии Вуда–Палме наблюдаются не только на металлической (поглощающий материал) решетке, но и на диэлектрической периодической поверхности, что показано на графике ((в)). Во–вторых, при фиксированной глубине профиля hповерхности, минимум коэффициента отражения распространяющейся волны  $\mu$ –*ого* порядка (в данном случае распространяющимися являются моды  $\mu$  <3; на графике изображены порядки  $\mu = 0, 1$  и 2) соответствует максимуму коэффициента отражения другого порядка, что иллюстрирует эффект обмена энергией между различными дифракционными порядками отраженной волны. В третьих, коэффициент отражения моды  $\mu = 3$  близок к единице и слабо зависит от глубины профиля решетки в диапазоне  $h/\lambda > 0.75$ . Учитывая, что эта мода распространяется вдоль границы раздела сред, она, т.е. мода, может представлять интерес для микроскопии ближнего поля.

Подобно аномалиям Вуда релеевского типа, параллельные аномалии Вуда–Палме позволяют отслеживать в реальном времени углубление периодической поверхности по изменению коэффициента отражения ТЕ поляризованной волны. На рис. 4.7. показана динамика изменения коэффициента отражения волны по мере углубления треугольного профиля серебрянной периодической поверхности. Как видно, нулевая мода изменяется в три раза при отражении от "мелких" решеток ( $0.1 \leq h/\Lambda$  $\leq 0.5$ ) и в два (или менее) раза – для более глубоких. Драматическое изменение претерпевает первая мода,  $\mu=1$ . Заметим, что в данном случае моды  $\mu = 0$  и 1 – распространяющиеся.

На рис. 4.8.–4.11. приведены результаты расчетов уравнения Риккати (4.85) для периодической объемной структуры, состоящей из слоев диэлектрических цилиндров (см. рис. 4.2.(б)).

Коэффициент отражения падающей волны от некоторого числа слоев цилиндров рассчитывался непосредственно по уравнению Риккати (4.85) с использованием формулы (4.96). Затем вычислялась отраженная структурой мощность падающего излучения. Результаты вычислений представлены на рис. 4.8.. Дополнительная обработка результатов вычислений для отраженной мощности, выполненная с помощью формулы (4.97), позволила, в рассматриваемом случае непоглощающего материала цилиндров, просто вычислить и прошедшую мощность (см. рис. 4.9.).

Безразмерные параметры, характеризующие выбранную фотонную структуру, состоящую из слоев диэлектрических цилиндров, приведены в работе [62]. Рис. 4.9.



Рис. 4.9.: Зависимость прошедшей через фотонную структуру мощности падающей ТЕ поляризованной волны от длины волны. Мощность, прошедшая через некоторое число слоев (см. цифры на графиках) диэлектрических цилиндров, рассчитывалась по формуле (4.97). Параметры расчета, результаты которого показаны сплошными линиями, даны в подписи к рис. 4.8.. Значки ( $\Box$ ) и ( $\nabla$ ) иллюстрируют роль диаметра цилиндров R=0.5 и 0.1, соответственно. На вставке показан тот же правый нижний график, но в полулогарифмическом масштабе.



Рис. 4.10.: Расчет мощности, прошедшей через систему слоев диэлектрических цилиндров в отсутствие взаимного преобразования однородных и неоднородных волн. Взаимная трансформация однородных и неоднородных волн исключалась в расчетах путем проведения суммирования в правой части уравнения Риккати (4.85) только по однородным волнам, определяемым уравнением (4.99). Параметры расчета см. в подписи к рис. 4.8. и 4.9.. Цифры на графиках означают число слоев структуры.

иллюстрирует чувствительность фотонной структуры к изменению радиуса цилиндров. Как видно, малое изменение радиуса практически не сказывается на форме запрещенной частотной зоны фотонной структуры (см. ( $\Box$ ) на графиках этого рисунка). Однако, уменьшение радиуса цилиндров от R = 0.6 до 0.1, совершенное при сохранении прочих параметров, приводит к потере свойств фотонного кристалла совокупности слоев диэлектрических цилиндров (см. ( $\Delta$ )).

Рис. 4.10. иллюстрирует принципиально важное обстоятельство. Как видно, запрещенная зона в частотном спектре структуры из параллельных диэлектрических цилиндров исчезает, если в расчетах исключена взаимная трансформация однородных и неоднородных волн, появляющихся в структуре при дифракции на ней падающей ТЕ поляризованной электромагнитной волны.

И, наконец, рассмотрим последние, но не по значимости, результаты. Графики на рис. 4.11. показывают резкое монотонное изменение коэффициента отражения и прохождения электромагнитной волны ( $\lambda = 4.5$ , 9 и 12) при увеличении числа слоев цилиндров или же осцилляторный характер указанной зависимости для других длин волн ( $\lambda = 7, 8, 13$  и 14). Сопоставив рис. 4.9. и 4.11., можно сделать следующий вывод. Резкому увеличению коэффициента отражения (уменьшению коэффициента прохождения) соответствует появление запрещенной зоны в частотном спектре прозрачности системы конечного числа слоев цилиндров, т.е. происходит формирование фотонной структуры. Из левой колонки графиков на рис. 4.11. можно оценить длину экстинкции поля в фотонной структуре. Длина затухания поля в запрещенной зоне фотонной структуры, определенная условием, что прошедшая мощность поля меньше, например, 0.05, равна четырем слоям цилиндров.

## 4.4 Результаты и выводы четвертой главы

Разработан единый подход для расчета с контролируемой точностью интерференционных эффектов при многократном рассеянии оптического излучения как на одномерных периодических поверхностях раздела диэлектрических сред, например, дифракционных решетках или ионно-модифицированных поверхностях, так и на двумерных периодических ограниченных объемных структурах, например, фотонных кристаллах, состоящих из диэлектрических стержней, с учетом взаимного преобразования однородных и неоднородных волн. Разработанный подход опирается на точные "соотношения переноса" в теории многократного рассеяния волн, связывающие между собой локальные поля внутри виртуально расслоенной периодической струк-



Рис. 4.11.: Зависимость прошедшей ( $\circ$ ) и отраженной ( $\nabla$ ) мощности нормально падающей на структуру (см. рис. 4.2.(6)) ТЕ поляризованной плоской волны, от числа слоев диэлектрических цилиндров. Параметры расчета :  $\varepsilon^{bac} = 1$ ,  $\varepsilon = (2.9)^2$ ;  $\Lambda = 4$ , R = 0.6,  $\lambda = 4.5$ , 7, 8, 9, 12, 13 и 14 (отн. ед.),  $L_{\circ} = 0$  (без подложки).

туры и ее коэффициенты отражения и прохождения, а также использует технику матричного уравнения Риккати.

Расчет коэффициента отражения оптического излучения от одномерной периодической поверхности раздела двух диэлектрических (или диэлектрической и металлической) сред, а также расчет коэффициента отражения от двумерной фотонной структуры, проведен единым образом, на основе практически одного и того же матричного уравнения Риккати, записанного для матричного волнового коэффициента отражения усеченной периодической структуры и выведенного с учетом взаимного преобразования однородных и неоднородных волн. При выводе уравнения Риккати применен метод расслоения периодической поверхности раздела плоскостями, параллельными границе раздела, и представления поверхности раздела в виде совокупности слоев, с пренебрежимо малыми зазорами между ними.

Численное решение матричного уравнения Риккати позволило теоретически получить (с контролируемой точностью) аномальные минимумы коэффициента отражения оптического излучения от периодической поверхности при некоторых соотношениях между глубиной профиля дифракционной решетки и длиной волны, обусловленные своеобразным резонансным эффектом возбуждения волн в периодической поверхности и изученные впервые Вудом и Палме.

Численное решение матричного уравнения Риккати позволило изучить, явно учитывая взаимное преобразование однородных и неоднородных волн, формирование запрещенной зоны в фотонной структуре, состоящей из конечного числа слоев диэлектрических стержней, по мере увеличения числа слоев, начиная от одного слоя.

Установлено, что длина затухания электромагнитного волнового поля в запрещенной зоне фотонной структуры, определенная условием, что прошедшая мощность поля меньше, например, 5% падающей на структуру мощности поля, равна четырем слоям диэлектрических цилиндров.

Показано, что запрещенная зона в частотном спектре фотонного кристалла, состоящего из параллельных диэлектрических цилиндров исчезает, если исключена взаимная трансформация однородных и неоднородных волн, появляющихся в фотонной структуре при дифракции на ней падающей ТЕ поляризованной электромагнитной волны.

Матричное уравнение Риккати для коэффициента отражения оптического излучения усеченной периодической диэлектрической структуры, являясь дифференциальным уравнением первого порядка относительно производной по пространствен-

306

ному параметру "погружения" с заданным "начальным" условием, позволило существенно упростить и значительно повысить эффективность компьютерных расчетов, обычно применяемых для решения данного класса задач.

Численные решения матричного уравнения Риккати позволяют разработать эффективные способы диагностики развития поверхностного рельефа в реальном времени процесса профилирования поверхности, исходя из динамики изменения коэффициента отражения волн для различных дифракционных порядков.

## Основные результаты и выводы диссертации.

- Развита феноменологическая теория достехиометрического ионно-лучевого синтеза скрытого слоя новой фазы сложного химического состава в твердом теле. Теория описывает рост ансамбля включений новой фазы (или двух фаз) в многокомпонентном пересыщенном пространственно неоднородном твердом растворе, созданном имплантацией ускоренных ионов химически активных по отношению к матрице элементов. Получены приближенные аналитические решения нелинейных уравнений развитой теории посредством их линеаризации и применения метода последовательных физических приближений, соответствующих различным временным интервалам распада твердого раствора.
- 2. Показано, что при достехиометрическом ионно-лучевом синтезе структур Кремний – На – Изоляторе (КНИ) рост диэлектрической фазы завершается в основном за первые минуты отжига кремния при характерной температуре 1200°. Показана принципиальная возможность ионно-лучевого синтеза скрытого сплошного диэлектрического слоя в кремнии при совмещении имплантации ионов кислорода или азота с кратковременным периодическим отжигом.
- 3. Различие кинетики отжига имплантационных систем кремний-кислород и кремний-азот обусловлено тем, что скорость роста включений SiO<sub>2</sub> при отжиге кремния определяется временем встраивания атомов кислорода в частицы окисла, в то время как рост включений фазы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в кремниевой матрице практически ограничен временем диффузионного подвода атомов азота из матрицы к поверхности включений фазы.
- 4. Хемосорбция атомов азота на преципитатах  $SiO_2$  и атомов кислорода на преципитатах  $Si_3N_4$  обуславливает интенсификацию фазообразования в кремнии, облученном достехиометрическими дозами ионов кислорода и азота. В частности, показано, что при ускорении ионов азота и кислорода до одинаковой энергии в 150 кэВ, суммарной дозе ионов  $6 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup> при отношении доз 3/1, соответственно, фазы оксинитрида кремния при отжиге кремния образуется приблизительно на 15% больше по сравнению с независимым формированием фаз оксида и нитрида кремния. Увеличение энергии ускорения ионов азота до 180 кэВ приводит к дополнительному 30% увеличению выхода фазообразования.

- 5. Выведена формула для корреляционной длины, характеризующей расстояние между скрытым слоем новой фазы в кремнии и положением дополнительного слоя преципитатов той же фазы в приповерхностной области кристалла. Корреляционная длина пропорциональна мощности стока для растворенных в матрице примесных атомов. Показано, что при циклическом синтезе КНИ структур удается избежать появления слоя преципитатов диэлектрической фазы в слое кремния над синтезируемым изолятором, если доза имплантируемых в каждом шаге ионов не превышает 10<sup>17</sup> ионов/см<sup>-2</sup>.
- 6. Фотовозбуждение электронной подсистемы кремния, проведенное на стадии облучения кристалла достехиометрическими дозами ускоренных ионов, позволяет существенно изменить эффективность образования новой фазы в имплантационной системе кремний – азот – кислород. Обнаружено, что фотовозбуждение кремния при имплантации ионов сопровождается эффектом "памяти" - результат фотостимуляции дефектно-примесных реакций проявляется только при последующем отжиге кремния.
- В диапазоне малых доз имплантации обнаружен заметный вклад химической природы внедрямых атомов в процесс накопления простейших комплексов радиационных дефектов кремния.
- 8. Развита модель накопления вакансионных дефектов в n Si, облучаемом малыми дозами ускоренных ионов в условиях фотовозбуждения электронной подсистемы полупроводника. Показано, что фотовозбуждение приводит к аккумуляции отрицательно заряженных вакансий в центральной части облученного ионами слоя n Si, что и обуславливает известный эффект подавления образования дивакансий посредством in situ фотовозбуждения кристалла. Кроме того, предсказываемое моделью монотонное уменьшение скорости образования комплексов дефектов на периферии ионно-облученного слоя кремния, подтверждено экспериментально.
- 9. Развитый подход "соотношений переноса", основанный на виртуальном рассечении переходной области границы раздела двух диэлектрических сред на элементарные слои с зазорами, позволяет детально исследовать мезоскопические оптические эффекты на периодических поверхностях с неоднородным химическим составом и сложной геометрической структурой, что характерно для поверхностей, модифицированных методом ионной имплантации.

- 10. В определенных диапазонах глубин профиля дифракционной решетки наблюдается резкое уменьшение коэффициента отражения ТЕ поляризованной электромагнитной волны. Умеьшение коэффициента отражения не связано с возбуждением плазмонов в материале решетки, а обусловлено явлением многократного отражения падающего излучения между стенками каждой из впадин поверхности решетки.
- 11. При рассеянии электромагнитной волны на фотонной структуре, состоящей из конечного числа слоев параллельных диэлектрических цилиндров, ориентированных вдоль электрического вектора падающей волны, формирование запрещенной зоны фотонной структуры можно наблюдать уже в случае четырех слоев по уровню 5% прошедшей мощности.

## Содержание работы отражено в следующих статьях :

- M.Yu.Barabanenkov, A.F.Borun, A.B.Danilin, A.A.Malinin, V.N.Mordkovich, Heterogeneous ion synthesis of insulating layers in silicon, *Phys. Res.*, v.13, 385–388, 1989.
- M.Yu.Barabanenkov, A.F.Borun, A.B.Danilin, V.N.Mordkovich, A model of ion synthesis of buried dielectric layers in silicon, *Nucl. Instr. and Meth.B*, v.58, 179– 186, 1991.
- M.Yu.Barabanenkov, A.F.Borun, A.B.Danilin, V.N.Mordkovich, Heterogeneous processes of new phase growth in the system of various sinks : ion-beam synthesis of silicon oxynitride, *Nucl. Instr. and Meth.B*, v.66, 352–356, 1992.
- М.Ю.Барабаненков, Влияние характера потерь энергии ускоренных ионов на асимметрию распределения пробегов ионов в аморфном твердом теле, Поверхность, 8, 21-25, 1992.
- 5. M.Yu.Barabanenkov, On the asymmetry of the accelerated ion projected ranges distribution in amorphous solids, *Nucl. Instr. Meth. B*, v.82, 522–527, 1993.
- M.Yu.Barabanenkov, Two analytical solutions to the problem of ion synthesis of buried compound layers in silicon, Nucl. Instr. and Meth.B, v.83, 357-360, 1993.
- M.Yu.Barabanenkov, The spatial location of the intermediate new phase precipitates layer during SOI structures fabrication, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, v.1, 613–618, 1993.
- 8. M.Yu.Barabanenkov, Role of phase boundaries in growth kinetics of new phase inclusions in annealed ion bombarded solids, *J.Appl.Phys.*, v.78(4), 2333-2337, 1995.
- M.Yu.Barabanenkov, A phenomenological theory of ion beam synthesis of ternary compound in silicon, J.Appl.Phys., v.80(9), 4896-4906, 1996.
- Yu.N.Barabanenkov, M.Yu.Barabanenkov, Weak time dispersion in scalar theory of radiative transfer for pulse propagation in dense strongly scattering media, *Phys.Lett.A*, v.221, 421–426, 1996.
- 11. Yu.N.Barabanenkov, M.Yu.Barabanenkov, Radiative transfer theory with time delay for effect of a pulse imprisonment in a resonant random media : general transfer

equation and point-like scatterer model, *Waves in Random Media*, v.7, 607-633, 1997.

- M.Yu.Barabanenkov, V.N.Mordkovich, V.V.Mikhnovich, On light suppressed divacancy formation at photon assisted ion implantation of silicon, *Nucl. Instr. and Meth.B*, v.132, 73-78, 1997.
- M.Yu.Barabanenkov, V.A.Gergel, V.N.Mordkovich, V.N.Murashov, P.P.Maltzev, P.S.Prikhodko, High temperature SOI MOS transistor, NATO Advanced Research Workshop "Perspectives, Science and Technologies for Novel Silicon on Insulator Devices", extended abstracts(Kyiv, 12-15 October, 1998) p.46.
- 14. А.Г.Акимов, М.Ю.Барабаненков, М.Л.Бараночников, А.В.Леонов, А.Д.Мокрушин, В.Н.Мордкович, Н.М.Омельяновская, Двухзатворный полевой элемент на основе структур Кремний-На-Изоляторе с функциями управляемого резистора, МОП транзистора и полевого датчика Холла, Приборы и техника эксперименma, 5 (1998) 123-126.
- A.G.Akimov, M.Yu.Barabanenkov, V.N.Mordkovich, Pore formation on the silicon– metal interface in silicon-on-insulator structures, *J.Appl.Phys.*, v.83(12), 7625–7627, 1998.
- 16. Ю.Н.Барабаненков, М.Ю.Барабаненков, Теория переноса с запаздыванием для эффекта пленения нестационарного акустического излучения в резонансной случайно-неоднородной среде, ЖЭТФ, т.113(2), 432–444, 1998.
- М.Ю.Барабаненков, А.В.Леонов, В.Н.Мордкович, Н.М.Омельяновская, Влияние природы бомбардирующих ионов на образование радиационных дефектов в кремнии, ФТП, т.32(5), 523–526, 1998.
- М.Ю.Барабаненков, П.С.Приходько, В.Н.Мордкович. Модель циклического ионного синтеза скрытых слоев оксинитрида кремния в кремнии, Электронная техника, серия 3, Микроэлектроника, в.2, 11–17, 1998.
- М.Ю.Барабаненков, А.В.Леонов, В.Н.Мордкович, Н.М.Омельяновская, Влияние in situ фотовозбуждения n-si на образование радиационных дефектов при имплантации малых доз ионов, ФТП т.33(5), 537-541, 1999.

- М.Ю.Барабаненков, А.В.Леонов, В.Н.Мордкович, Н.М.Омельяновская, Особенности влияния in situ фотовозбуждения p-si на формирование радиационных дефектов при имплантации малых доз ионов, ФТП, т.33(8), 897-899, 1999.
- Yu.N.Barabanenkov, V.L.Kouznetsov, M.Yu.Barabanenkov, Transfer relations for electromagnetic wave scattering from periodic dielectric one-dimensional interface, *Electromagnetic waves, Progress in Electromagnetic Research, ed. J.A.Kong*, v.24, EMW Publishing, Cambridge, Massachusetts USA, 1999, pp.39-75.
- Yu.N.Barabanenkov, V.L.Kouznetsov, M.Yu.Barabanenkov, Transfer relations for electromagnetic wave scattering from periodic dielectric one-dimensional interface, J. Electromagnetic Waves and Applications, v.13, 1335-1337, 1999 (Summary).
- 23. М.Ю.Барабаненков, А.В.Леонов, В.Н.Мордкович, Н.М.Омельяновская, Зависимость дефектообразования в n-si от массы ионов и интенсивности фотовозбуждения при низкодозовой ионной имплантации, Избестия Академии Наук, серия Физическая, v.64(4), 721-725, 2000.
- M.Yu.Barabanenkov, Yu.A.Agafonov, V.N.Mordkovich, A.N.Pustovit, A.F.Vyatkin, V.I.Zinenko, Polyenergy ion beam synthesis of bured oxynitride layer in silicon, *Nucl. Instr. and Meth.B*, v.171(3), 301–308, 2000.
- 25. Yu.N.Barabanenkov, M.Yu.Barabanenkov, A method of transfer relations new perspectives in physical grounds of near-field optics, Proc. of Third International Conf. on Micro Materials ("MicroMat 2000"), eds. B.Michel, T.Winkler, M.Werner, H.Fecht, (April 17–19, Berlin, Germany), pp.599–603. 2000.
- M.Yu.Barabanenkov, J.Gyulai, A.V.Leonov, V.N.Mordkovich, N.M.Omelyanovskaya, H.Ryssel, The influence of target temperature and photon assistance on the radiation defect formation in low-fluence ion-implanted silicon, *Nucl. Instr. and Meth.B*, v.174, 304-310, 2001.

## Литература

- [1] Г.Штрюбель and З.Х.Циммер. Минералогический словарь. М.:"Недра", 1987.
- [2] Э.С.Фалькевич (под ред.). *Технология полупроводникового кремния*. М.: "Металлургия", 1992, стр.93.
- [3] J.F.Ziegler (co ed.). Properties of Silicon. IEEE, New York, 1988.
- [4] J.D.Joannopoulos, P.R.Villeneuve, and S.Fan. Photonic crystals : putting a new twist of light. *Nature*, 386(6621), 143-149, 1997.
- [5] J.S.Foresi, P.R.Villeneuve, J.Ferrera, E.R.Thoen, G.Steinmeyer, S.Fan, J.D.Joannopoulos, L.C.Kimerling, H.I.Smith, and E.P.Ippen. Photonic-bandgap microcavities inoptical waveguides. *Nature*, 390(6656), 143-145, 1997.
- [6] D.S.Wiersma, P.Bartolini, A.Lagendijk, and R.Righini. Localization of light in a disordered medium. *Nature*, 390, 671–673, 1997.
- [7] С.М.Захаров, В.Б.Федоров, and В.В.Цветков. Оптоэлектронные интегральные схемы с применением полупроводниковых вертикально излучающих лазеров (обзор). Квантовая Электроника, т.28(3), 189–206, 1999.
- [8] Ю.Р.Носов. Оптоэлектроника. М.: "Радио и связь", 1989, 360 стр.
- [9] Р.Хансперджер. Интегральная оптика. М.: "Мир", 1985, 379 стр.
- [10] A.Sayah and Y.I.Nissini. Light-assisted deposition of silicon based dielectric for optical interconnection in optoelectronics. J.Non-Cryst.Sol., v.187, 473-476, 1995.
- [11] W.Skorupa, J.Schoneich, A. de Vierman, and J.Albrecht. Buried stacked insulator : new soi structure formed by ion beam synthesis. *Electron. Lett.*, v.27(3), 202-204, 1991.

- [12] K.S.Jones, H.Banisaukas, J.Glassberg, E.Andideh, C.Jasper, A.Hoover, A.Agarwal, and M.Rendon. Transient enhansed diffusion after laser thermal processing of ion implanted silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 75(23), 3659–3661, 1999.
- [13] G.C.John and V.A.Singh. Porous silicon : theoretical studies. *Phys. Rep.*, 263(2), 93-152, 1995.
- [14] T.Komoda, J.Kelly, F.Cristiano, A.Nejim, P.L.F.Hemment, K.P.Homewood, R.Gwilliam, J.E.Mynard, and B.J.Seally. Visible photoluminescence at room temperature from microcrystalline silicon precipitates in SiO<sub>2</sub> formed by ion implantation. Nucl. Instr. and Meth. B, 96, 387–391, 1995.
- [15] Г.А.Качурин, С.Г.Яновская, М.-О.Ruault, А.К.Гутаковский, К.С.Журавлев, O.Kaitasov, and H.Beruas. Действие облучения и последующего отжига на нанокристаллы Si, сформированные в слоях SiO<sub>2</sub>. ФТП, 34(8), 1004–1009, 2000.
- [16] P.D.Townsend. An overview of ion-implanted optical waveguides profiles. Nucl. Instr. and Meth., B46, 18–25, 1990.
- [17] J.-P.Colinge. Silicon on insulator technology : past achievements and future prospects. MRS Bulletin, 23(12), 16–19, 1998.
- [18] J.-L.Leray. Buried oxides : where we have been and where we are going. in "Amorphous Insulating Thin Films", R.Devine (ed.). Elsevier, Amsterdam, 1995, p.10.
- [19] В.Н.Мордкович. Структуры КНИ ("Кремний На Изоляторе") и КНИ приборы. "Наука – Производству", Президиум Научного центра в Черноголовке Российской Академии Наук, 3, 17–20, 1999.
- [20] W.P.Maszara, R.Dockerty, C.F.H.Gondran, and P.K.Vosnder. SOI materials for mainstream CMOS technology, volume Proc. v.97-23, pp.15-26 of Proc. 8-th Inter. Symp. "Silicon-On-Insulator technology and devices", S.Cristoloveany (ed). The Electrochemical Soc. Inc., Pennington, NJ, USA, 1997.
- [21] P.J.Schubert and C.W.Neudeck. Vertical bipolar transistors fabrication in local silicon on insulator films prepared using confined lateral selective epitaxial growth. *IEEE Trans. Electron Divices*, 37(11), 2336-2342, 1990.

- [22] R.Banish, B.Tillack, H.H.Richter, and B.Hunger. On the characteristics of smos transistors in thick soi films. *Phys. Stat. Sol.* (a), 112(2), 721-726, 1989.
- [23] J.Belz, G.Burbach, H.Vogt, and W.Zimmermann. Temperature behavior of SMOS devices built on SIMOX substrates, volume 126–132 of 20-th European. Sol. State Device Research Conf. Proc. RC, Nottingham, UK, 1990.
- [24] В.Л.Винецкий and Г.А.Холодарь. Радиационная физика полупроводников. Киев
  : Наукова Думка, 1979, 336 стр.
- [25] B.W.Dodson. Nonadiabatic bonding interactions in sub-kev ion-solid process. Nucl. Instr. and Meth., B44, 273-277, 1990.
- [26] Л.С.Смирнов (под. ред.). Физические процессы в облученных полупроводниках. Новосибирск : Наука, 1977, 256 стр.
- [27] В.С.Вавилов and А.Р.Челядинский. Ионная имплантация примесей в монокристаллы кремния : эффективность метода и радиационные нарушения. УФН, т.165(3), 347–358, 1995.
- [28] М.Г.Мильвидский and В.В.Чалдышев. Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках – новый подход к формированию свойств материалов. ФТП, т.32(5), 513–522, 1998.
- [29] R.W.Wood. Anomalous diffraction gratings. *Phys. Rev.*, 48, 928–936, 1935; см. также R.W.Wood, *Phil. Mag.*, v.4, 396 (1902).
- [30] E.Betzig and J.K.Trautman. Near-field optics : microscopy, spectroscopy, and surface modification beyond the diffraction limit. *Science*, 257, 189–195, 1992.
- [31] A.V.Zvyagin, J.D.White, and M.Ohtsu. Near-field optical microscope image formation : a theoretical and experimental study. *Optics Lett.*, 22(13), 955–957, 1997.
- [32] J.Jersch, F.Demming, J.Hildenhagen, and K.Dickmann. Nano-material processing with laser radiation in the near field of a scanning probe tip. Optics and Laser Tech., 29(8), 433-437, 1997.
- [33] V.S.Sinnis, M.Seto, G.W.'t Hooft, Y.Watabe, A.P.Morrison, W.Hoekstra, and W.B. de Boer. Silicon-based resonant-cavity-enhanced photodiode with a buried SiO<sub>2</sub> reflector. Appl. Phys. Lett., 74(9), 1203–1205, 1999.

- [34] M.K.McGaugh, C.M.Verber, and R.P.Kenan. Modified integrated optic fresnal lens for waveguide-to-fiber coupling. *Appl. Optics*, 34(9), 1562–1568, 1995.
- [35] N.Hatzopoulos, D.I.Siapkas, P.L.F.Hemment, and W.Skorupa. Formation and characterization of Si/SiO<sub>2</sub> multilayer structures by oxygen ion implantation into silicon. J. Appl. Phys., 80(9), 4960–4970, 1996.
- [36] T.D.Stanley. SOI for mainstream VLSI. Another look at the economic incentive, volume Proc. v.94-11, pp.441-446 of Proc. 6-th Inter. Symp. "Silicon-On-Insulator technology and devices", S.Cristoloveany (ed). The Electrochemical Soc. Inc., Pennington, NJ, USA, 1994.
- [37] J.Sik, J.Hora, and J.Humlicek. Optical functions of silicon at high temperatures.
   J. Appl. Phys., 84(11), 6291-6298, 1998.
- [38] Ch.Buchal. Ion beam modification of electro-optical crystals. Nucl. Instr. and Meth., B59/60, 1142-1146, 1991.
- [39] R.H.Magruder III, Li Yang, R.F.Hanglund Jr., C.W.White, L.Yang, R.Dorsinville, and R.P.Alfano. Optical properties of gold nanocluster composites formed by deep ion implantation in silica. *Appl. Phys. Lett.*, 62(15), 1730–1732, 1993.
- [40] С.А.Ахманов and С.Ю.Никитин. Физическая оптика. Издательство Московского Университета, Москва, 1998, 655 стр.
- [41] J.F.Wager, S.Lim, J.H.Ryu, J.Marlia, K.Remley, K.Lite, T.K.Plant, A.Weisshaar, and L.M.Casas. Compositionally inhomogeneous silicon oxynitride dielectric, volume Proc. v.94-16, pp.187-197 of Proc. 3-rd Inter. Symp. "Silicon nitride and silicon dioxide thin insulating films", V.J.Kapoor, W.D.Brown (eds). The Electrochemical Soc. Inc., Pennington, NJ, USA, 1994.
- [42] X.Zonghuang, L.Yan, S.Diyun, W.Xuemei, M.Xiaoyan, S.Dezhong, and W.Kuiru. Formation of optical waveguides in KNbO<sub>3</sub> by mev boron ion implantation. Nucl. Instr. and Meth.B, 122, 253-254, 1997.
- [43] G.Gotz. in : Ion beam modification of insulator. P.Mazzoldi, G.W.Arnold (eds).
   Elsevier, Amsterdam, Holland, 1987, p.412.

- [44] D.Fluck, D.H.Jundt, and P.Gunter. Modelling of refractive index profiles of He<sup>+</sup> ion-implanted KNbO<sub>3</sub> waveguides based on the irradiation parameters. J. Appl. Phys., 74(10), 6023-6031, 1993.
- [45] P.Moretti, P.Thevenard, G.Godefroy, R.Sommerfeldt, and E.Kratzig. Waveguides in barium titanate by helium implantation. *Phys. Stat. Sol. A*, 117(1), K85–K88, 1990.
- [46] А.Ф.Буренков, Ф.Ф.Комаров, М.А.Кумахов, and М.М.Темкин. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах. М. : Энергоатомиздат, 1985, 248 стр.
- [47] K.Hubner. Chemical bond and related properties of SiO<sub>2</sub>. ii. structural trands. Phys. Stat. Sol. (a), 40(2), 487-495, 1977.
- [48] S.H.Wemple. Refractive-index behavior of amorphous semiconductors and glasses. Phys. Rev. B, 7(8), 3767-3777, 1973.
- [49] P.J.Chandler, L.Zhang, and P.D.Townsend. Double waveguide in LiNbO<sub>3</sub> by ion implantation. Appl. Phys. Lett., 55(17), 1710–1712, 1989.
- [50] G.Frazo, F.Priolo, S.Coffa, A.Polman, and A.Carnera. Room-temperature electroluminescence from *Er*-doped crystalline *Si. Appl. Phys. Lett.*, 64(17), 2235– 2237, 1994.
- [51] M.W.Sckerl, S.Guldberg-Kjaer, M.R.Poulsen, P.Shi, and J.Chevallier. Precipitate coarsening and self organization in erbium-doped silica. *Phys. Rev. B*, 59(21), 13494–13497, 1999.
- [52] D.J.Lockwood, H.J.Lable, R.Siegele, and H.K.Haugen. Photoluminescence from helium-ion implanted carbon in silicon. J. Appl. Phys., 78(10), 6185-6188, 1995.
- [53] R.P.Chin, Y.R.Shen, and V.Petrova-Koch. Photoluminescence from porous silicon by ifrared multiphoton excitation. *Science*, 270(3), 776–778, 1995.
- [54] A.Cullis, L.T.Canham, G.M.Williams, P.W.Smith, and O.D.Dosser. Correlation of the structural and optical properties of luminescent highly oxidized porous silicon. J. Appl. Phys., 75(1), 493-501, 1994.

- [55] G.Abstreiter, K.Brunner, E.Neufeld, A.Sticht, H.Bay, C.Buchal, and H.Holzbrecher. Luminescence from erbium- and oxygen-doped SiGe grown by molecular beam epitaxy. Thin Solid Films, 321(1/2), 219-222, 1998.
- [56] D.Leong, M.Harry, K.J.Reeson, and K.P.Homewood. A silicon/iron-disilicide lightemitting diode operating at a wavelength of 1.5 μm. Nature (London), 387(6634), 686-688, 1997.
- [57] R.M.Gwilliam, A.K.Kewell, C.N.McKinty, M.A.Lourenco, G.Shao, K.P.Homewood, and K.R.Kirkby. Ion beam synthesized Ru<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>. Appl. Phys. Lett., 75(9), 1282–1283, 1999.
- [58] P.Madakson, E.Ganin, and J.Karasinski. As<sup>+</sup> and Ga<sup>+</sup> implantation and the formation of buried GaAs layers in silicon. J. Appl. Phys., 67(9), 4053–4059, 1990.
- [59] W.E.Torruellas, L.A.Weller-Brophy, R.Zanoni, G.I.Stegemon, Z.Osborne, and B.J.J.Zelinski. Third harmonic generation measurement of nonlinearities in SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sol-gel films. Appl. Phys. Lett., v.58(11), 1128-1130, 1989.
- [60] E.R.Hedin and F.J.Goetz. Experimental studies of electro-optic polymer modulators and waveguides. Appl. Optics, 34(9), 1554–1561, 1995.
- [61] K.Ghawana, S.Singh, and K.N.Tripathi. Determination of waveguide parameters of acrylonitrile-based polymer optical waveguides. J. Opt., 29, 265–267, 1998.
- [62] E.Centeno, B.Guizal, and D.Felbacq. Multiplexing and demultiplexing with photonic crystals. J. Opt. A : Pure Appl. Opt., 1, L10–L13, 1999.
- [63] E. Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. Phys. Rev. Lett., 58(20), 2059-2062, 1987.
- [64] S.John. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices.
   Phys. Rev. Lett., 58(23), 2486-2489, 1987.
- [65] Y.Zhao, I.Avrutsky, and B.Li. Optical coupling between monocrystalline colloidal crystals and a planar waveguide. Appl. Phys. Lett., 75(23), 3596–3598, 1999.
- [66] S.-Ru Yeh, M.Seul, and B.I.Schraiman. Assembly of odered colloidal aggregates by electric-field-induced fluid flow. *Nature*, 386(6620), 57–59, 1997.

- [67] Yu.N.Barabanenkov, L.M.Zurk, and M.Yu.Barabanenkov. Poynting's theorem and electromagnetic wave multiple scattering in dense media near resonance : modified radiative transfer equation. J.Electromagnetic Waves and Applications, 9(11/12), 1393-1420, 1995.
- [68] Yu.N.Barabanenkov and M.Yu.Barabanenkov. Weak time dispersion in scalar theory of radiative transfer for pulse propagation in dense strongly scattering media. *Phys.Lett.A*, 221, 421–426, 1996.
- [69] Yu.N.Barabanenkov, L.M.Zurk, and M.Yu.Barabanenkov. Single scattering and diffusion approximations for modified radiative transfer theory of wave multiple scattering in dense media near resonance, volume 15 of Electromagnetic waves, Progress in Electromagnetic Research, ed. J.A.Kong. EMW Publishing, Cambridge, Massachusetts USA, 1997, pp.27-61; см. также [397].
- [70] Yu.N.Barabanenkov and M.Yu.Barabanenkov. Radiative transfer theory with time delay for effect of a pulse imprisonment in a resonant random media : general transfer equation and point-like scatterer model. Waves in Random Media, 7, 607-633, 1997.
- [71] Yu.N.Barabanenkov, M.Yu.Barabanenkov, and D.P.Winebrenner. Effect of pulse entrapping on diffuse reflection from a resonant random medium : exact solution to the scalar albedo problem. Waves in Random Media, 8, 451-463, 1998.
- [72] Ю.Н.Барабаненков and М.Ю.Барабаненков. Теория переноса с запаздыванием для эффекта пленения нестационарного акустического излучения в резонансной случайно-неоднородной среде. ЖЭТФ, 113(2), 432–444, 1998.
- [73] Г. Ван де Хюлст. Рассеяние света малыми частицами. ИЛ : Москва, 1961, 536 стр.
- [74] M.Watanabe and A.Tooi. Formation of SiO<sub>2</sub> films by oxygen-ion bombardment. Jpn. J. Appl. Phys., 5(8), 737-738, 1966.
- [75] G.H.Schwuttke and K.Brack. Sub-surface thin film formation through high energy ion bombardment. Acta Crystallographica, A25(3), S43-S44, 1969.
- [76] G.H.Schwuttke, K.Brack, E.F.Gorey, A.Kahan, L.F.Lowe, and F.Euler. Formation and annealing of isolation regions in silicon through Si<sup>+</sup> bombardment. Phys. Stat. Sol. (a), 14(1), 107–109, 1972.

- [77] K.Izumi. History of simox material. MRS Bulletin, 23(12), 20–24, 1998.
- [78] V.M.Gusev, M.I.Guseva, V.V.Titov, V.S.Tsyplenkov, E.K.Baranova, and L.P.Steltsov. *Radio Eng. Electron. Phys.*, 16, 1357, 1971.
- [79] K.Izumi, M.Doken, and H.Ariyoshi. Electron. Lett., 14(18), 593, 1978.
- [80] C.Jaussaud, J.Stoemenos, J.Margail, M.Dupuy, B.Blanchard, and M.Bruel. Microstructure of silicon implanted with high dose oxygen ions. Appl. Phys. Lett., 46(11), 1064–1066, 1985.
- [81] P.L.F.Hemment, K.J.Reeson, R.J.Chater, C.March, G.B.Booker, G.K.Celler, and J.Stoemenos. Ion beam synthesis of thin buried layers of SiO<sub>2</sub> in silicon. Vacuum, 36(11/12), 877-881, 1986.
- [82] R.F.Pinizzotto, B.L.Vaandrager, and H.W.Lam. The microstracture of SOI structures formed by high dose oxygen ion implantation. in "Metastable materials formation by ion implantation", S.T.Picraux, W.J.Choyke (eds.), pp.401–407. Elsevier, Amsterdam, 1982.
- [83] O.W.Holland, T.P.Sjoreen, D.Fathy, and J.Narayan. Influence of substratum temperature on the formation of buried oxide and surface crystallinity during high dose oxygen implantation into Si. Appl. Phys. Lett., 45(10), 1081–1083, 1984.
- [84] P.L.F.Hemment, E.Maydell-Ondrusz, K.G.Stevens, J.A.Kilner, and J.Butcher. Oxygen distribution in synthesized SiO<sub>2</sub> layers formed by high dose O<sup>+</sup> implantation into silicon. Vacuum, 34(1-2), 203–208, 1984.
- [85] C.G.Tuppen and G.J.Davies. An aes investigation into the phase distribution of ion-implanted oxygen in silicon n-channel devices. J.Electrochem. Soc., 131(6), 1423-1427, 1984.
- [86] U.Kreissig, E.Hensel, W.Skorupa, and H.Johansen. The formation of SiO<sub>2</sub> films on silicon by high dose oxygen ion implantation. Thin Solid Films, 98(3), 229-232, 1982.
- [87] R.M.Dabson, R.P.Arrowsmith, and P.L.F.Hemment. Computer simulation of high dose reactive ion implants into silicon. J. Vac. Sci. and Technol., B1(4), 1331–1333, 1983.

- [88] E.A.Maydell-Ondrusz and I.H.Wilson. A model for the evolution of implanted oxygen profiles in silicon. *Thin Solid Films*, 114(4), 357–366, 1984.
- [89] H.U.Jager, E.Henkel, U.Kreissig, W.Skorupa, and E.Sobeslavsky. A model for the oxidation of silicon by high dose oxygen implantation. *Thin Solid Films*, 123(2), 159–169, 1985.
- [90] В.П.Астахов. О механизме образования химического соединения ионным внедрением. Электронная техника, серия Материалы, вып. 5, 66–73, 1975.
- [91] Т.А.Крузе, Д.И.Тетельбаум, Е.И.Зорин, Э.В.Шитова, and П.В.Павлов. Исследование слоев нитрида кремния, синтезированных ионно-лучевым методом. Изб. АНСССР, 11, 1381–1387, 1975.
- [92] Л.В.Лежейко, Е.В.Любопытов, and Л.С.Смирнов. Кинетика накопления нитрида кремния при бомбардировке кремния ионами азота. ЖТФ, 51(4), 818– 822, 1981.
- [93] J.Lindhard, M.Scharff, and H.E.Schiott. Range concepts and heavy ion ranges. Mat.-Fys. Medd. K. Dan. Vidensk. Selsk., 33(14), 1-133, 1963.
- [94] H.U.Jager. Improved modeling of oxygen depth profiles in high dose oxygen implanted silicon. Phys. Stat. Sol. (a), 103(2), K75-K79, 1987.
- [95] H.U.Jager. Modeling of the formation of buried dielectric layers by ion implantation. Nucl. Instr. Meth. B, 65, 67-72, 1992.
- [96] W.A.Tiller. On the kinetics of the thermal oxidation of silicon. iii. coupling with other key phenomena. J.Electrochem. Soc., 128(3), 689-697, 1981.
- [97] J.Stoemenos, C.J.Margail, M.Dupuy, and M.Bruel. SiO<sub>2</sub> buried layer formation by subcritical dose oxygen ion implantation. Appl. Phys. Lett., 48(21), 1470–1473, 1986.
- [98] H.J.Stein. Buried insulator formation in silicon by ion implantation : a review, volume pp.136-148 of Fall ECS Meeting Of Electrochem. Soc. The Electrochem. Soc., San Diego, USA, 1986.
- [99] R.J.Dexter, S.B.Watelski, and S.T.Picraux. Epitaxial silicon layers grown on ionimplanted silicon nitride layers. Appl. Phys. Lett., 23(8), 455-457, 1973.

- [100] T.Tsujide and M.Nojiri. Formation of silicon nitride compound layers by high dose nitrogen implantation. J. Appl. Phys., 51(3), 1605–1609, 1980.
- [101] L.Nesbit, S.Stiffler, G.Slusser, and H.Vinton. Formation of silicon on insulator structures by implanted nitrogen. J. Electrochem. Soc., 132(11), 2713-2721, 1985.
- [102] J.A.Kilner, R.J.Chater, P.L.F.Hemment, P.F.Peart, K.J.Reeson, R.P.Arrowsmith, and J.R.Davis. Sims analysis of buried silicon nitride layers formed by high dose implantation of <sup>14</sup>n and <sup>15</sup>n. Nucl. Instr. Meth. B, 15, 214–217, 1986.
- [103] J.Petruzzello and T.F.McGee et al. Transmission electron microscopy and auger electron spectroscopy of silicon on insulator structures prepared by high-dose implantation of nitrogen. J. Appl. Phys., 58(12), 4605-4613, 1985.
- [104] J.Belz, E.H. te Kaat, G.Zimmer, and H.Vogt. Characterization of buried silicon nitride formed by nitrogen implantation. Nucl. Instr. Meth. B, 19/20, 279-284, 1987.
- [105] V.S.Kaushik and D.R.Myers. Kinetics of silicon nitride crystallization in N<sup>+</sup> implanted silicon. J. Mater. Res., 4(2), 320–325, 1989.
- [106] R.B.Olofsson and G.Holmen. Ion implanted buried nitride layers in silicon, volume Abstract, p.A92 of ICAM91. E-MRS, Strasbourg, France, 1991.
- [107] L.Chenglu, L.Jinghua, Z.Shunkai, Y.Yuchui, and Z.Shichang. Nucl. Instr. Meth. B, 55(1-4), 742-745, 1991.
- [108] О.И.Вылеталина, А.Б.Данилин, К.А.Дракин, В.Н.Мордкович, А.Ф.Петров, and В.В.Сарайкин. Особенности профилей концентрации атомов азота, имплантированного в кремний в условиях термоциклирования. Поберхность, 6, 151–153, 1991.
- [109] R.Schork and H.Ryssel. Ion beam synthesis of buried nitride layers with high quality interfaces, volume Abstract, p.3-61 of X Int. Conf. "Ion Implantation Tech.". Unkn., Catania, Italy, 1994.
- [110] Г.А.Качурин and И.Е.Тысченко. Ионный синтез захороненных диэлектрических слоев для структур кремний на изоляторе. Микроэлектроника, 23(6), 3–12, 1994.
- [111] В.И.Бачурин, П.А.Лепшин, В.К.Смирнов, and А.Б.Чурилов. Инфракрасная спектроскопия поверхности кремния, подвергнутого бомбардировке ионами азота. Письма ЖТФ, 24(6), 18–23, 1998.
- [112] E.Sobeslavsky and W.Skorupa. Modeling of nitrogen high dose implantation into silicon in the energy range of 150 to 330 kev. Phys. Stat. Sol. (a), 114, 135–144, 1989.
- [113] Ф.Л.Эдельман. Структура компонентов БИС. Наука, Москва, 1980, 325 стр.
- [114] Б.Я.Любов. Кинетическая теория фазовых превращений. Металлургия, Москва, 1969, 263 стр.
- [115] А.Ф.Буренков, Ф.Ф.Комаров, and С.А.Федотов. Отжиг скрытых нитридных слоев в кремнии с применением фрактальной модели. Поверхность, 8, 5–9, 1990.
- [116] O.Benkherourou and J.P.Deville. X-ray photoelectron spectroscopy of silicon oxynitride layers obtained by low energy ion implantation. Appl. Phys. A, 46(1), 87–90, 1988.
- [117] K.J.Reeson, P.L.F.Hemment, J.A.Kilner, R.J.Chater, C.D.Meekison, C.March, G.R.Booker, and J.R.Davis. Formation mechanism and structures of buried oxynitride layer produced by ion beam synthesis. *Vacuum*, 36(11/12), 891-895, 1986.
- [118] A. de Veirman, K.J.Reeson, R.J.Chater, J. van Landuyt, P.L.F.Hemment, J.A.Kilner, and H.E.Maes. TEM study of buried silicon oxynitride layers, volume pp.563-570 of Proc. Microscopical Soc. Conf. "Microscopy of Semiconducting Materials". RC, Oxford, UK, 1989.
- [119] A. de Veirman, J. van Landuyt, and W.Skorupa. Tem study of combined oxygen and nitrogen implanted silicon. *Philos. Mag. A*, 64(3), 513-531, 1991.
- [120] А.Ф.Борун, А.Б.Данилин, В.В.Иванов, В.Н.Мордкович, and Э.М.Темпер. Ионный синтез при одновременной имплантации азота и кислорода в кремний. Поверхность, 5, 143–144, 1988.
- [121] A.F.Borun, A.B.Danilin, V.N.Mordkovich, and E.M.Temper. Behavior of oxygen and nitrogen upon simultaneous substoichiometric implantation into silicon. *Rad. Eff.*, 107, 9–13, 1988.

- [122] А.Ф.Борун, Н.В.Бузылев, А.Б.Данилин, В.Н.Мордкович, and Э.М.Темпер. Возможность создания КНИ структур методом совместной имплантации достехиометрических доз азота и кислорода. Электронная техника, серия 3, Микроэлектроника, 1(130), 39–41, 1989.
- [123] A.B.Danilin, K.A.Drakin, V.V.Kukin, A.A.Malinin, V.N.Mordkovich, A.F.Petrov, V.V.Saraykin, and O.I.Vyletalina. Peculiarities of buried silicon oxynitride layer synthesis by sequential oxygen and nitrogen ion implantation in silicon. Nucl. Instr. Meth. B, 58, 191–193, 1991.
- [124] С.А.Кривелевич, М.И.Маковийчук, and В.А.Рекшинский. Формирование SiO<sub>2</sub>слоя в кремнии, имплантированном кислородом. Высокочистые вещества, 6, 133–136, 1993.
- [125] Г.В.Гадияк, Г.А.Качурин, and И.Е.Тысченко. Влияние конкурирующих стоков на эволюцию профилей распределения имплантированного в кремний азота : численное моделирование. ФТП, 30(11), 1960–1968, 1996.
- [126] Е.С.Демидов, В.В.Карзанов, К.А.Марков, and Д.И.Курицын. Изменение оптических и электрофизических свойств слоев si : п под дальнодействующим влиянием ионной бомбардировки. Вестник ННГУ, серия Физика твердого тела, 2, 105–111, 1998.
- [127] М.И.Маковийчук, Е.О.Паршин, and В.А.Рекшинский. Проблема ионного синтеза скрытых SiO<sub>2</sub>-слоев в кремнии и ближайшие перспективы ее развития. Вестник ННГУ, серия Физика твердого тела, 2, 96–104, 1998.
- [128] G.K.Celler, P.L.F.Hemment, K.W.West, and J.M.Gibson. High quality Si on -SiO<sub>2</sub> films by large dose oxygen implantation and lamp annealing. Appl. Phys. Lett., 48(8), 532-534, 1986.
- [129] S.Krause, M.Anc, and P.Roitman. Evolution and future trends of simox material. MRS Bulletin, 23(12), 25–29, 1998.
- [130] D.Venables and K.S.Jones. Defect formation in high dose oxygen implanted silicon. Nucl. Instr. Meth. B, 74, 65–69, 1993.
- [131] G.F.Cerofolini, S.Bertoni, P.Fumagalli, L.Meda, and C.Spaggiari. SiO<sub>2</sub> precipitation in highly supersaturated oxygen implanted single crystal silicon. Phys. Rev. B, 47(16), 10174-10185, 1993.

- [132] А.Л.Асеев, Л.И.Федина, Д.Хеэль, and Х.Барг. Скопления междоузельных атомов в кремнии и германии. Наука, Новосибирск, 1991, 149 стр.
- [133] И.И.Новиков and К.М.Розин. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. Москва, Металлургия, 1990, стр.171.
- [134] S.J.Krause, C.O.Jung, T.S.Ravi, S.R.Wilson, and D.E.Burke. Precipitate and defect formation in oxygen implanted SOI material, volume v.104, pp.93-104 of Proc. MRS Symp. "SOI and Buried Metals in Semiconductors". The Electrochem. Soc., Pittsburg, USA, 1988.
- [135] S.M.Hu. Effects of ambient on oxygen precipitation in silicon. Appl. Phys. Lett., 36(7), 561-564, 1980.
- [136] S.M.Hu. Formation of stacking faults and enhanced diffusion in the oxidation of silicon. J. Appl. Phys., 45(4), 1567–1573, 1974.
- [137] S.M.Hu. Kinetics of interstitial supersaturation and enhanced diffusion in shorttime low-temperature oxidation of silicon. J. Appl. Phys., 57(10), 4527-4532, 1985.
- [138] Q.Sun, K.H.Yao, J.Lagowski, and H.Gatos. Effect of carbon on oxygen precipitation in silicon. J. Appl. Phys., 67(9), 4313-4319, 1990.
- [139] R.Scholz, U.Gosele, J.-Y.Huh, and T.Y.Tan. Carbon induced undersaturation of silicon self-interstitials. Appl. Phys. Lett., 72(2), 200-202, 1998.
- [140] V.G.Litovchenko, B.N.Romanyuk, A.A.Efremov, V.P.Melnik, and C.Claeys. Stimulated buried dielectric phase formation for nanoelectronics aims, volume v.97– 23, pp.81–85 of Proc. of the Eigth Int. Symp. "Silicon on Insulator technology and devices", S.Cristoloveanu (ed.). The Electrochem. Soc., Inc, Pennington, NJ, USA, 1997.
- [141] C.Christensen, J.W.Petersen, and A.N.Larsen. Point defect injection into silicon due to low temperature surface modification. *Appl. Phys. Lett.*, 61(12), 1426–1428, 1992.
- [142] A.H. van Ommen, B.H.Koek, and M.P.A.Viegers. Amorphous and crystalline oxide precipitates in oxygen implanted silicon. Appl. Phys. Lett., 49(11), 628-630, 1986.

- [143] S.T.Pantelides and M.Ramamoorthy. Theory of the nucleation and growth of SiO<sub>2</sub> in Si : application to SOI, volume v.97-23, pp.39-47 of Proc. of the Eigth Int. Symp. "Silicon on Insulator technology and devices", S.Cristoloveanu (ed.). The Electrochem. Soc., Inc, Pennington, NJ, USA, 1997.
- [144] F.F.Gracia, J.C.Loopez, and M.A.Mijares. Study of the stress related vacancy generation in silicon due to silicon nitride films. *Revista Mexicana de Fisica*, 45(2), 156-162, 1999.
- [145] B.P.R.Marioton and U.Gosele. Nitridation perturbed tin diffusion in silicon. Japan. J. Appl. Phys., 28(7), 1274-1275, 1989; см. также Р.М.Fahey, R.W.Dutton and M.Moslehi, Appl. Phys. Lett., v.43, 683 (1983); P.M.Fahey, G.Barbuscia, M.Moslehi, R.W.Dutton, Appl. Phys. Lett., v.46, 784 (1985).
- [146] S.Mizuo, T.Kusaka, A.Shintani, M.Nanba, and H.Higuchi. Effect of Si and SiO<sub>2</sub> thermal nitridation on impurity diffusion and oxidation induced stacking fault size in Si. J. Appl. Phys., 54(7), 3860-3866, 1983; см. также P.M.Fabey, R.W.Dutton, M.Moslehi, Appl. Phys. Lett., v.43, 683 (1983); P.M.Fabey, G.Barbuscia, M.Moslehi, R.W.Dutton, Appl. Phys. Lett., v.46, 784 (1985).
- [147] F.Shimura and R.S.Hockett. Nitrogen effect on oxygen precipitation in czochralski silicon. Appl. Phys. Lett., 48(3), 224–226, 1986.
- [148] J.-Y.Huh, U.Gosele, and T.Y.Tan. Coprecipitation of oxygen and carbon in czochralski silicon : a growth kinetic approach. J. Appl. Phys., 78(10), 5926-5935, 1995.
- [149] C.M.Renlund, S.Prochazka, and R.H.Doremus. Silicon oxycarbide glasses : Part i.preparation and chemistry. (part ii. structure and properties.). J. Mater. Res., 6(12), 2716-2722 (2723-2734), 1991.
- [150] W.J.Taylor, T.Y.Tan, and U.M.Gosele. Oxygen precipitation in silicon : the role of strain and self-interstitials. Appl. Phys. Lett., 59(16), 2007-2009, 1991.
- [151] K.J.Reeson, P.L.F.Hemment, J.Stoemenos, J.R.Davis, and G.K.Cellar. Synthesis of buried layers of beta SiC in single crystal silicon, volume pp.473-478 of MRS Symp. "SOI and Buried Metals in Semiconductors". The Electrochem. Soc., Pittsburgh, USA, 1988.

- [152] I.Idrestedt and C.Brosset. Structure of Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O. Acta Chemica Scandinavica, 18(8), 1879–1886, 1964.
- [153] G.A.Rossetti and R.P.Denkewicz. Kinetic interpretation of  $\alpha$  and  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formation from oxide-free high-purity silicon powder. J.Mater. Sci., 24(4), 3081-3086, 1989.
- [154] U.Bussmann, F.H.J.Meerbach, and H. te Kaat. Buried silicon nitride by high temperature nitrogen implantation, volume pp.479–482 of MRS Symp. "SOI and Buried Metals in Semiconductors". The Electrochem. Soc., Pittsburgh, USA, 1988.
- [155] S.N.Ruddlesden and P.Popper. On the crystal structures of the nitrides of silicon and germanium. Acta Cryst., 11, 465–468, 1957.
- [156] B.Marchand, T.Laurent, and G.Lang. Structure of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Acta Cryst., B25, 2157–2160, 1969.
- [157] H.M.Jennings, J.O.Edwards, and M.H.Richman. Molecular structure, microstructure, macrostructure and properties of silicon nitride. *Inorg. Chem.* Acta, 20(2), 167–182, 1976.
- [158] W.E.Beadle, J.C.C.Tsai, and R.D.Plummer (eds.). Quick reference manual for silicon integrated circuit technology. John Wiley and Suns, N.Y., 1985, p.2-54; см. также Физические беличины, Справочник, Энергоатомиздат, Москва, 1991, стр.222.
- [159] M.Yu.Barabanenkov, V.N.Mordkovich, and P.S. Prikhodko. SOI structures based on Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub> ion synthesis. IEEE International SOI Conference. IEEE Electron Devices Society, Tucson, USA, 1995, pp.28-29.
- [160] М.Ю.Барабаненков, П.С.Приходько, and В.Н.Мордкович. Модель циклического ионного синтеза скрытых слоев оксинитрида кремния в кремнии. Электронная техника, серия 3, Микроэлектроника, 2, 11–17, 1998; см. также [159].
- [161] W.J.Taylor, T.Y.Tan, and U.M.Gosele. Correlation of strain and self-interstitial supersaturation during oxygen precipitation in silicon, volume v.91-9, pp.255-262 of Proc. Int. Conf. "Defects in Si II", M.Bullis, U.Gosele, and F.Shimura (eds.). The Electrochem. Soc., Inc, Pennington, NJ, USA, 1991.
- [162] Дж.Эшелби. Континуальная теория дислокаций. ИЛ : Москва, 1963, стр.64.

- [163] Jr. J.C.Mikkelsen. The diffusivity and sulubility of oxygen in silicon, volume v.59, pp.19-31 of MRS Symp. Proc. "Oxygen, Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Silicon", J.C.Mikkelsen, Jr., S.J.Pearton, J.W.Corbett, and S.J.Pennycook (eds.). The Electrochem. Soc., Boston, MA, USA, 1986.
- [164] F.Shimura, T.Higuchi, and R.S.Hockett. Outdiffusion of oxygen and carbon in czochralski silicon. Appl. Phys. Lett., 53(1), 69-71, 1988.
- [165] R.A.Brown, D.Maroudas, and T.Sinno. J. Cryst. Growth, 137, 12, 1994.
- [166] K.K.Larsen, V.Privitera, S.Coffa, F.Priolo, S.U.Campisano, and A.Carnera. Trap limited migration of si self-interstitials at room temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 76(9), 1493-1496, 1996.
- [167] J.P.Kalejs, L.A.Ladd, and U.Gosele. Self-interstitial enhanced carbon diffusion in silicon. Appl. Phys. Lett., 45(3), 268-269, 1984.
- [168] T.Itoh and T.Abe. Diffusion coefficient of a pair of nitrogen atoms in float-zone silicon. Appl. Phys. Lett., 53(1), 39-41, 1988.
- [169] J.Vanhellemont and C.Claeys. A theoretical study of the critical radius of precipitates and its application to silicon oxide in silicon. J. Appl. Phys., 62(9), 3960-3967, 1987.
- [170] J.Vanhellemont. On the impact of interface energy and vacancy concentration on morphology changes and nucleation of silicon oxide precipitates in silicon. Appl. Phys. Lett., 68(24), 3413-3415, 1996.
- [171] J.W.Strane, S.R.Lee, H.J.Stein, S.T.Picraux, J.K.Watanabe, and J.W.Mayer. Carbon incorporation into si at high concentrations by ion implantation and solid phase epitaxy. J. Appl. Phys., 79(2), 637–646, 1996.
- [172] И.А.Аброян and Л.М.Никулина. Накопление дефектов в si при последовательном облучении ионами аргона и азота (молекулярный эффект). ФТП, 30(10), 1893–1897, 1996.
- [173] И.А.Аброян, А.В.Бобров, and Л.М.Никулина. Об одной особенности молекулярного эффекта в кремнии для легких ионов. Известия Академии Наук, Серия физическая, 64(4), 716–720, 2000.

- [174] K.L.Brower and W.Beezhold. Electron paramagnetic resonance of the lattice damage in oxygen-implanted silicon. J. Appl. Phys., 43(8), 3499-3506, 1972.
- [175] В.Экштайн. Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела. Мир, Москва, 1995, стр.319.
- [176] G.K.Celler and A.E.White. Buried oxide and silicide formation by high dose implantation in silicon. MRS Bulletin, 17(6), 40-44, 1992.
- [177] М.Ю.Барабаненков. Влияние характера потерь энергии ускоренных ионов на асимметрию распределения пробегов ионов в аморфном твердом теле. Поверхность, 8, 21–25, 1992.
- [178] M.Yu.Barabanenkov. On the asymmetry of the accelerated ion projected ranges distribution in amorphous solids. Nucl. Instr. Meth. B, 82, 522–527, 1993.
- [179] A.G.Akimov, M.Yu.Barabanenkov, and V.N.Mordkovich. Pore formation on the silicon-metal interface in silicon-on-insulator structures. J.Appl.Phys., 83(12), 7625– 7627, 1998.
- [180] T.O.Sedgwick, A.E.Michel, V.R.Deline, S.A.Cohen, and J.B.Lasky. Transient boron diffusion in ion-implanted crystalline and amorphous silicon. J. Appl. Phys., 63(5), 1452–1463, 1988.
- [181] E.Landi, A.Armigliato, S.Solmi, R.Kogler, and E.Wieser. Electrical activation of boron – implanted silicon during rapid thermal annealing. Appl. Phys. A, 47(4), 359–366, 1988.
- [182] N.E.B.Cowern, K.T.F.Janssen, and H.F.F.Jos. Transient diffusion of ion-implanted b in si : dose, time, and matrix dependence of atomic and electrical profiles. J. Appl. Phys., 68(12), 6191-6198, 1990.
- [183] A.Hofler, Th.Feudel, N.Strecker, W.Fichtner, K.-H.Stegemann, H.Syhre, and G.Dallmann. A technology oriented model for transient diffusion and activation of boron in silicon. J. Appl. Phys., 78(6), 3671–3679, 1995.
- [184] M.D.Giles. Transient phosphorus diffusion below the amorphization threshold. J. Electrochem. Soc., 138(4), 1160–1165, 1991.
- [185] Д.Шоу (ред.). Атомная диффузия в полупроводниках. Мир, Москва, 1975, 682 стр.

- [186] Б.И.Болтакс. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Наука, Ленинград, 1972, 384 стр.
- [187] Н.Н.Герасименко, А.В.Двуреченский, and Г.П.Лебедев. Взаимодействие дефектов, введенных атомной бомбардировкой. *ФТП*, 7(12), 2297–2300, 1973.
- [188] L.Pelaz, G.H.Gilmer, M.Jaraiz, S.B.Herner, H.J.Gossmann, D.J.Eaglesham, G.Hobler, C.S.Rafferty, and J.Barbolla. modeling of the ion mass effect on transient enhanced diffusion : deviation from the "+1" model. Appl. Phys. Lett., 73(10), 1421-1423, 1998.
- [189] L.Pelaz, G.H.Gilmer, V.C.Venezia, H.J.Gossmann, M.Jaraiz, and J.Barbolla. modeling of the effects of dose, dose rate, and implant temperature on transient enhanced diffusion. Appl. Phys. Lett., 74(14), 2017–2019, 1999.
- [190] D.R.Lim, C.S.Rafferty, and F.P.Klemens. The role of the surface in transient enhanced diffusion. Appl. Phys. Lett., 67(16), 2302-2304, 1995.
- [191] A.Agarwal, H.J.Gossmann, D.J.Eaglesham, L.Pelaz, D.C.Jacobson, H.E.Haynes, and Yu.N.Erokhin. Reduction of transient diffusion from 1-5 kev Si<sup>+</sup> ion implantation due to surface annihilation of interstitials. Appl. Phys. Lett., 71(21), 3141-3143, 1997.
- [192] A.G.Italyantsev. Basic processes accompanying solid-phase reactions on the silicon surface. J. Appl. Phys., 79(5), 2369-2375, 1996.
- [193] V.C.Venezia, T.E.Haynes, A.Agarwal, L.Pelaz, H.J.Gossmann, D.C.Jacobson, and D.J.Eaglesham. Mechanism for the reduction of interstitial supersaturations in mev-implanted silicon. Appl. Phys. Lett., 74(9), 1299–1301, 1999.
- [194] G.Z.Pan, K.N.Tu, and A.Prussin. Size-distribution and annealing behavior of endof-range dislocation loops in silicon-implanted silicon. J. Appl. Phys., 81(1), 78-84, 1997.
- [195] Н.Т.Баграев and Е.В.Владимирская. Преход металл-диэлектрик в сильно легированных p<sup>+</sup>-квантовых ямах на поверхности кремния n-типа. ФТП, 29(12), 2133-2157, 1995.

- [196] С.А.Кривелевич, М.И.Маковийчук, and Е.О.Паршин. Развитие дефектов на поверхности simox структур при высокотемпературном отжиге. Микроэлектроника, 24(1), 77–80, 1995.
- [197] C.A.Desmond-Colinge and U.Gosele. Wafer bonding and thinning technologies. MRS Bulletin, 23(12), 30-34, 1998.
- [198] M.Tamura, T.Ando, and K.Ohyu. Mev-ion-induced damage in Si and its annealing. Nucl. Instr. Meth. B, 59/60, 572–583, 1991.
- [199] S.Coffa, V.Privitera, F.Priolo, S.Libertino, and G.Mannino. Depth profiles of vacancy- and interstitial-type defects in mev implanted silicon. J. Appl. Phys., 81(4), 1639-1644, 1997.
- [200] R.Kogler, A.Peeva, W.Anwand, G.Brauer, W.Skorupa, P.Werner, and U.Gosele. Interstitial-type defects away from the projected ion range in high energy ion implanted and annealed silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 75(9), 1279–1281, 1999.
- [201] R.Kogler, R.A.Yankov, M.Posselt, A.B.Danilin, and W.Skorupa. Defects remaining in mev-ion-implanted and annealed si away from the peak of the nuclear energy deposition profile. *Nucl. Instr. Meth. B*, 147, 96–100, 1999.
- [202] И.М.Лифшиц and В.В.Слезов. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов. ЖЭТФ, 35(2(8)), 479–492, 1958.
- [203] V.V.Slezov. Theory of diffuse decomposition of solid solutions, volume v.17, part
  3 of Soviet Scientific Reviews, Section A, Physics Reviews, I.M.Khalatnikov (ed).
  Harwood Academic Publ. GmbH, 1995; see also, Phys. Rev., v.17, 1–214 (1995).
- [204] S.Reiss and K.H.Heinig. Ostwald ripening during ion beam synthesis a computer simulation for inhomogeneous systems. Nucl. Instr. Meth. B, 84, 229–233, 1994.
- [205] M.B.Huang and I.V.Mitchell. Damage formation during 1 mev si self-implantation at low temperatures. J. Electron. Mater., 28(4), 385-389, 1999.
- [206] M.Birnbaum. Modulation of the reflectivity of semiconductors. J. Appl. Phys., 36(2), 657-658, 1965.
- [207] M.Birnbaum. Semiconductor surface damage produced by ruby lasers. J. Appl. Phys., 36(11), 3688–3689, 1965.

- [208] М.Борн and Э.Вольф. Основы оптики. Москва : Наука, 1970, 855 стр.
- [209] В.Ф.Зайцев and А.Д.Полянин. Справочник по линейным обыкновенным дифференциальным уравнениям. Москва, Факториал, 1997, стр.275.
- [210] D.C.Emmony, R.P.Howson, and L.J.Willis. Laser mirror damage in germanium at 10.6 μm. Appl. Phys. Lett., 23(11), 598–600, 1973.
- [211] J.E.Lowder, D.E.Lencioni, T.W.Hilton, and R.J.Hull. High energy pulsed CO<sub>2</sub>laser-target interactions in air. J. Appl. Phys., 44(6), 2759–2762, 1973.
- [212] C.T.Walters. Surface scattering at lsd-wave initiation sites on nonmetalic materials. Appl. Phys. Lett., 25(12), 696-698, 1974.
- [213] K.Affolter, W.Luthy, and M.Wittmer. Interference effects on the surface of nd:yag– laser-reacted pd-silicide. Appl. Phys. Lett., 36(7), 559–561, 1980.
- [214] P.Tognini, A.Stella, P.Cheyssac, and R.Kofman. Surface plasma resonance in solid and liquid ga nanoparticles. J. Non-Cryst. Sol., 249, 117–122, 1999.
- [215] A.L.Stepanov, D.E.Hole, and P.D.Townsend. Optical reflectance of insulators containing implanted metal nanoparticles. Nucl. Instr. Meth. B, 161–163, 913–916, 2000.
- [216] Y.Ishikawa, N.Shibata, and S.Fukatsu. Fabrication of [110]-aligned si quantum wires embedded in SiO<sub>2</sub> by low-energy oxygen implantation. Nucl. Instr. Meth. B, 147, 304-309, 1999.
- [217] V.K.Smirnov, D.S.Kibalov, S.A.Krivelevich, P.A.Lepshin E.V.Potapov, R.A.Yankov, W.Skorupa, V.V.Makarov, and A.B.Danilin. Wave-ordered structures formed on soi wafers by reactive ion beam. *Nucl. Instr. Meth. B*, 147, 310-315, 1999.
- [218] V.I.Bachurin, A.B.Churilov, E.V.Potapov, V.K.Smirnov V.V.Makarov, and A.B.Danilin. Formation of thin silicon nitride layers on si by low energy  $N_2^+$  ion bombardment. *Nucl. Instr. Meth. B*, 147, 316–319, 1999.
- [219] Cs.Hajdu, F.Paszti, I.Lovas, and M.Fried. Stress model for wrinkling of ionimplanted layers. Phys. Rev. B, 41(7), 3920–3922, 1990.

- [220] M.Fried, L.Pogany, A.Manuaba, F.Paszti, and Cs.Hajdu. Experimental verification of the stress model for wrinkling of ion-implanted layers. *Phys. Rev. B*, 41(7), 3923-3927, 1990.
- [221] В.К.Смирнов, Д.С.Кибалов, П.А.Лепшин, and В.И.Бачурин. Влияние топографических неоднородностей на процесс образования волнообразного микрорельефа на поверхности кремния. Избестия Академии Наук, Серия физическая, 64(4), 626-630, 2000.
- [222] Cs.Hajdu, F.Paszti, G.Mezey, and I.Lovas. Stress model for the formation of wavelike structures on high-doze ion implanted materials. *Phys. Stat. Sol.(a)*, 94, 351– 352, 1986.
- [223] Л.Д.Ландау and Е.М.Лифшиц. *Теория упругости*, volume VII of *Teopemuve-ская Физика*. Москва : Наука, 1987, стр.78.
- [224] R.J.Chater, J.K.Kilner, P.L.F.Hemment, R.J.Reeson, and R.P.Peart. Mass transport studies of buried layer formation by high dose implantation into silicon, volume Abstract of ICAM91. E-MRS, Strasbourg, France, 1991.
- [225] R.C.Newman, M.J.Binns, W.P.Brown, F.M.Livingston, S.Messoloras, R.J.Stewart, and J.G.Wilkes. Precipitation of oxygen in silicon. kinetics, solubility, diffusivity and particle size. *Physica*, 166 B, 264–270, 1983, see also, R.C.Newman, Oxygen, carbon, nitrogen and hydrogen in silicon, in 179th ECS Meeting, Symp. on "Defects in Silicon", 1991.
- [226] M.Pesola, J. van Boehm, and R.M.Nieminen. Vibrations of the interstitial oxygen pairs in silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 82(20), 4022–4025, 1999.
- [227] P.Wagner, R.Oeder, and W.Zulehner. Nirogen oxygen complexes in czochralski silicon. Appl. Phys. A, 46(2), 73–76, 1988.
- [228] M.Saito and Y.Miyamoto. Atomic and electronic structures of the n substitutional impurity in si. Phys. Rev. B, 56(15), 9193–9196, 1997.
- [229] С.П.Вагин, В.Ф.Реутов, В.О.Сигле, and П.В.Чакров. Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии дефектной структуры кремния вдоль пробега низкоэнергетичных ионов азота. Поберхность, 1, 48–55, 1992.

- [230] H.Koyama. Redistribution of implanted oxygen and carbon in silicon. J. Appl. Phys., 51(6), 3202–3204, 1980.
- [231] R.A.Kant, S.M.Myers, and S.T.Picraux. Experimental study of precipitation in ion implanted metal : Sb in al. J. Appl. Phys., 50(1), 214-218, 1979.
- [232] R.J.Chater, J.A.Kilner, K.J.Reeson, A.K.Robinson, and P.L.F.Hemment. <sup>18</sup>O isotope studies on the redistribution of oxygen in noncontinuous buried layers formed by high dose oxygen ion implantation. *Nucl. Instr. Meth. B*, 45, 110–114, 1990.
- [233] R.Weber, R.Yankov, R.Muller, W.Skorupa, S.Reiss, and K.H.Heing. Experimental study of precipitation processes in oxygen implanted silicon, volume v.316, pp.105– 111 of MRS Fall Meeting, MRS Proc. The Electrochem. Soc., Pittsburg, USA, 1993.
- [234] D.Hill, P.Fraundorf, and G.Fraundorf. The reduction of dislocations in oxygen implanted silicon-on-insulator layers by sequential implantation and annealing. J. Appl. Phys., 63(10), 4933-4936, 1988.
- [235] S.Zuoyu, L.Chenglu, Z.Wenhua, P.L.F.Hemment, U.Bussmann, and Z.Shichang. Computer simulation of simox and simni formed by low energy ion implantation. *Nucl. Instr. Meth. B*, 74, 210–212, 1993.
- [236] A.B.Danilin, K.A.Drakin, V.V.Kukin, A.A.Malinin, V.N.Mordkovich, A.F.Petrov, V.V.Saraykin, and O.I.Vyletalina. Sequential ion beam synthesis of buried Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers in silicon. Nucl. Instr. Meth. B, 83, 173–176, 1993.
- [237] S.Nakashima, T.Katayama, Y.Miyamura, A.Matsuzaki, M.Kataoka, D.Ebi, M.Imai, K.Izumi, and N.Ohwada. Investigation on high temperature thermal oxidation process at top and bottom interfaces of top silicon of simox wafers. *J.Electrochem. Soc.*, 143(1), 244–251, 1996.
- [238] A.Ogura. Extension of dose window for low-dose separation by implanted oxygen. J. Electrochem. Soc., 145(5), 1735-1737, 1998.
- [239] M.Bertolotti. Experimental observation of damage clusters in semiconductors. in "Radiation Effects in Semiconductors", F.L.Vook (ed). Plenum Press, NY, USA, 1968, p.311.

- [240] В.С.Вавилов and В.М.Гусева (ред). Легирование полупроводников ионным внедрением. Москва, Мир, 1971, стр.273.
- [241] M.Jaraiz, G.H.Gilmer, J.M.Poate, and T.D. de la Rubia. Atomistic calculations of ion implantation in si : point defect and transient enhanced diffusion phenomena. *Appl. Phys. Lett.*, 68(3), 409–411, 1996.
- [242] Н.Н.Герасименко, Б.А.Зайцев, В.И.Панов, Л.С.Смирнов, and Е.Г.Тишковский. Об изменении относительных скоростей введения радиационных дефектов в кремнии. ФТП, 7(7), 1433–1435, 1973.
- [243] А.И.Баранов, А.В.Васильев, В.Ф.Кулешов, А.Ф.Вяткин, and Л.С.Смирнов. Константы скорости реакции между многозарядными центрами в полупроводниках. Препринт. ИПТМ АН СССР, Черноголовка, 1985, 45 стр., см. также А.И.Баранов and А.В.Васильев and Н.И.Камолова and С.А.Смагулова and Л.С.Смирнов and С.С.Шаймеев, Количественные оценки параметров образования основных радиационных дефектов в кремнии, ФТП, т.18 (12) 2177–2181, 1984.
- [244] Н.И.Бояркина. Участие электронной подсистемы кристалла в реакциях распада комплексов дефектов в полупроводниках. *ФТП*, 34(4), 425–429, 2000.
- [245] В.С.Вавилов. Миграция атомов в полупроводниках и изменения числа и структуры дефектов, инициируемые возбуждением электронной подсистемы. УФН, 167(4), 407–412, 1997.
- [246] J.Gyulai, F.Paszti, and E.Szilagyi. Considerations on effect of local temperature on primary defect production. Nucl. Instr. Meth. B, 106, 328-332, 1995.
- [247] B.G.Svensson, C.Jagadish, and J.S.Williams. Generation of point defects in crystalline silicon by mev heavy ions : dose rate and temperature dependence. *Phys. Rev. Lett.*, 71(12), 1860–1863, 1993.
- [248] В.Л.Винецкий and А.В.Кондрачук. О пороге образования кластера радиационных дефектов в полупроводниках. ФТП, 10(2), 366–367, 1976.
- [249] Ф.Даниэльс and Р.Олберти. Физическая химия. Москва, Мир, 1978, стр.11.
- [250] A.Bongiorno and L.Colombo. Interaction between a monovacancy and a vacancy cluster in silicon. Phys. Rev. B, 57(15), 8767–8769, 1998.

- [251] T.E.Haynes and O.W.Holland. Comparative study of implantation-induced damage in gaas and ge : temperature and flux dependence. *Appl. Phys. Lett.*, 59(4), 452–454, 1991.
- [252] А.Л.Асеев and Л.И.Федина. О механизме формирования скоплений междоузельных атомов в кремнии при высокотемпературной ионной имплантации. ФТП, 23(1), 171–174, 1989.
- [253] G.A.Kachurin, I.E.Tyschenko, and L.I.Fedina. High temperature implantation of silicon by B<sup>+</sup> and BF<sub>2</sub><sup>+</sup> ions. Phys. Stat. Sol. (a), 102(1), 265–272, 1987.
- [254] M.Tamura. Secondary defects in phosphorus-implanted silicon. Appl. Phys. Lett., 23(12), 651–653, 1973.
- [255] П.В.Павлов and А.Ф.Хохлов. Физика твердого тела. Нижний Новгород, Изд. Нижегородского Гос. Университета им. Н.И.Лобачевского, 1993, 490 стр.
- [256] N.Hecking, K.F.Heidemann, and E. te Kaat. Model of temperature dependent defect interaction and amorphization in crystalline silicon during ion irradiation. *Nucl. Instr. Meth. B*, 15, 760–764, 1986.
- [257] Н.В.Кузнецов and Г.Г.Соловьев. *Радиационная стойкость кремния*. Москва, Энергоатомиздат, 1989, стр.69.
- [258] J.Belz, K.F.Heidemann, H.F.Kappert, and E. te Kaat. Anomalous defect interaction and amorphization during self-irradiation of si crystals at 450 k. *Phys. Stat. Sol.* (a), 76(1), K81-K84, 1983.
- [259] J.Linnros, G.Holmen, and B.S.Svensson. Proportionality between ion beam induced epitaxial regrowth in silicon and nuclear energy deposition. *Phys. Rev. B*, 32(5), 2770–2777, 1985.
- [260] Zh.-Lie Wang, N.Itoh, and N.Matsunami. New model of ion-induced crystallization and amorphization of silicon. Appl. Phys. Lett., 64(8), 1000-1002, 1994.
- [261] T.Henkel, V.Heera, R.Kogler, and W.Skorupa. The temperature dependence of the ion beam induced interfacial amorphization in silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 68(24), 3425–3427, 1996.

- [262] T.Henkel, V.Heera, R.Kogler, W.Skorupa, and M.Seibt. Kinetics of ion beam induced interfacial amorphization in silicon. J. Apll. Phys., 82(11), 5360-5373, 1997.
- [263] K.A.Jackson. A defect model for ion induced crystallization and amorphization. J. Mater. Res., 3(6), 1218–1226, 1988.
- [264] A.B.Danilin, A.A.Malinin, V.N.Mordkovich, V.V.Saraikin, and O.I.Vyletalina. Spatial localization of the buried ion beam synthesized layer of silicon dioxide inclusions in silicon. Nucl. Instr. Meth. B, 82, 431–434, 1993.
- [265] Б.Я.Любов. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. Наука, Москва, 1981, 295 стр.
- [266] А.Г.Итальянцев and В.Н.Мордкович. Эмиссионная модель аннигиляции агломератов точечных дефектов в условиях быстрого нагрева кристалла. ЖТФ, 53(5), 937–939, 1983.
- [267] А.Г.Итальянцев and В.Н.Мордкович. Ускоренный распад кластеров собственных точечных дефектов при импульсном нагреве кристалла. Препринт. ИПТМ АН СССР, Черноголовка, 1986, 25 стр.
- [268] V.V.Starkov, P.L.F.Hemment, and A.F.Vyatkin. Amorphisation and solid phase epitaxial regrowth of the silicon overlayer in simox structures. Nucl. Instr. Meth. B, 55(1-4), 701-704, 1991.
- [269] А.Б.Данилин and В.Н.Мордкович. Физические проблемы создания КНИ структур методом реактивной ионной имплантации. Препринт. ИПТМ АН СССР, Черноголовка, 1989, 35 стр.
- [270] O.W.Holland, D.Fathy, and D.K.Sadana. Formation of ultrathin, buried oxides in si by O<sup>+</sup> ion implantation. Appl. Phys. Lett., 69(5), 674–676, 1996.
- [271] O.W.Holland, D.K.Thomas, and D.S.Zhou. Technique to suppress dislocation formation during high-dose oxygen implantation of si. Appl. Phys. Lett., 66(15), 1892-1894, 1995.
- [272] D.Venables, K.S.Jones, and F.Namavar. Low- dislocation- density silicon- oninsulator material produced by sequential oxygen implantation and low temperature annealing. Appl. Phys. Lett., 60(25), 3147-3149, 1992.

- [273] К.М.Розин and Э.Б.Гусев. Практическое руководство по кристаллографии и кристаллохимии. Методы описания кристаллических структур. М.: Металлургия, 1985.
- [274] W.Skorupa, K.Wollschlager, U.Kreissig, R.Grotzschel, and H.Bartsch. Properties of ion beam synthesized buried silicon nitride layers with rectangular nitrogen profiles. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 19/20, 285–289, 1987.
- [275] M.Yu.Barabanenkov, A.F.Borun, A.B.Danilin, A.A.Malinin, and V.N.Mordkovich. Heterogeneous ion synthesis of insulating layers in silicon. *Phys. Res.*, 13, 385–388, 1989.
- [276] M.Yu.Barabanenkov, A.F.Borun, A.B.Danilin, and V.N.Mordkovich. A model of ion synthesis of buried dielectric layers in silicon. Nucl. Instr. and Meth.B, 58, 179–186, 1991.
- [277] M.Yu.Barabanenkov, A.F.Borun, A.B.Danilin, and V.N.Mordkovich. Heterogeneous processes of new phase growth in the system of various sinks : ion-beam synthesis of silicon oxynitride. Nucl. Instr. and Meth.B, 66, 352–356, 1992.
- [278] H.Ono and A.Ogura. In- and out-diffusion of oxygen during the buried-oxide formation in oxygen-implanted silicon. J. Appl. Phys., 87(11), 7782-7787, 2000.
- [279] H.Ono, T.Ikarashi, and A.Ogura. Infrared studies of silicon oxide formation in silicon wafers implanted with oxygen. Appl. Phys. Lett., 72(22), 2853-2855, 1998.
- [280] M.Yu.Barabanenkov. Two analytical solutions to the problem of ion synthesis of buried compound layers in silicon. Nucl. Instr. and Meth.B, 83, 357–360, 1993.
- [281] M.Yu.Barabanenkov. Role of phase boundaries in growth kinetics of new phase inclusions in annealed ion bombarded solids. J.Appl.Phys., 78(4), 2333-2337, 1995.
- [282] M.Yu.Barabanenkov. A phenomenological theory of ion beam synthesis of ternary compound in silicon. J.Appl.Phys., 80(9), 4896-4906, 1996.
- [283] M.Yu.Barabanenkov, Yu.A.Agafonov, V.N.Mordkovich, A.N.Pustovit, A.F.Vyatkin, and V.I.Zinenko. Polyenergy ion beam synthesis of bured oxynitride layer in silicon. Nucl. Instr. and Meth.B, 171(3), 301–308, 2000.

- [284] Б.Я.Любов. Вычисление скорости роста ферритного зерна при изотермическом распаде аустенита. Доклады АН СССР, 60(5), 795–801, 1948.
- [285] Г.П.Иванцов. Температурное поле вокруг шарообразного, цилиндрического и иглообразного кристалла, растущего в переохлажденном расплаве. Доклады АН СССР, 58(4), 567–572, 1947.
- [286] И.А.Семиохин, Б.В.Страхов, and А.И.Осипов. Кинетика химических реакций. Изд. МГУ, Москва, 1995, 347 стр.
- [287] P.Mazzoldi and G.W.Arnold (eds). Ion beam modification of insulators. Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [288] P.Bourguet, J.M.Dupart, E. Le Tiran, P.A.Auvray, A.Guivarch, M.Salvi, G.Pelous, and P.Henoc. Study of buried silicon nitride layers synthesized by ion implantation. J. Appl. Phys., 51(12), 6169-6175, 1980.
- [289] C.S.Jayanth and P.Nash. Review factors affecting particle coarsening kinetics and size distribution. J.Mater. Sci., 24, 3041–3052, 1989.
- [290] P.F.Sanchez, D.Fink, P.F.Fichtner, and J.P.Biersack. Analytical approximations for range and damage profile parameter predictions on a microcomputer. Nucl. Instr. Meth. B, 19/20, 28-31, 1987.
- [291] C.Jaussaud, J.Stoemenos, J.Margail, A.MmPapon, and M.Bruel. Vacuum, 42, 341-, 1991.
- [292] R.P.Vasquez, A.Madhukar, F.J.Grunthaner, and M.L.Naiman. Study of the kinetics and mechanism of the thermal nitridation of SiO<sub>2</sub>. Appl. Phys. Lett., 46(4), 361– 363, 1985.
- [293] R.P.Vasquez and A.Madhukar. A kinetic model for the thermal nitridation of SiO<sub>2</sub>/Si. J. Appl. Phys., 60(1), 234-242, 1986.
- [294] M.Bhat, J.Ahn, D.L.Kwong, M.Arendt, and J.M.White. Comparison of the chemical structure and composition between N<sub>2</sub>O oxides and reoxidized NH<sub>3</sub>nitrided oxides. Appl. Phys. Lett., 64(9), 1168–1170, 1994.
- [295] R.C.Newman. Infra-red studies of crystal defects. Taylor and Francis, London, 1973, p.187.

- [296] H.J.Stein. Defects in semiconductors III, in Trans. Tech., H.J.Bardeleben (ed). Aldermannsdorf, 1996, p.935; см. также, H.J.Stein, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., v.104, 1988, p.173.
- [297] T.Izumi, M.Shibuya, T.Matsumori, T.Hirao, and T.Kamada. Two kinds of defect centers observed in SiN films prepared by ecr plasma cvd method. Nucl. Instr. and Meth. B, 39, 234–237, 1989.
- [298] J.-L.Yen and S.-C.Lee. Structural and optical properties of amorphous silicon oxynitride. J. Appl. Phys., 79(2), 656-663, 1996.
- [299] N.Fukuoka, M.Yonera, and R.Miyamura. Nature of oxygen donor in cz-grown silicon. Jap. J. Appl. Phys., 26(2), 197-201, 1987(9).
- [300] P.Gavarzawski, E.Hild, F.G.Kirscht, and I.Vecsernyes. Infrared spectroscopical and tem investigations of oxygen precipitation in silicon crystals with medium and high oxygen concentrations. *Phys. Stat. Sol.* (a), 85(1), 133-147, 1984.
- [301] S.Miyagawa. Formation of  $\beta -Si_3N_4$  by nitrogen implantation in SiC. J. Appl. Phys., 78(12), 7018-7023, 1995.
- [302] J. von Borany R.Grotzshel, K.H.Heinig, A.Markwitz, W.Matz, B.Schmidt, and W.Skorupa. Multimodal impurity redistribution and nanocluster formation in Ge implanted silicon dioxide films. Appl. Phys. Lett., 71(22), 3215-3217, 1997.
- [303] Д.Потер. Вычислительные методы в физике. М.: Мир, 1975, 392 стр.
- [304] Б.Е.Победря. Численные методы в теории упругости и пластичности. Изд. МГУ, 1995, 365 стр.
- [305] Г.Бухгольц. Расчет электрических и магнитных полей. М.: ИЛ, 1961, стр.60.
- [306] В.И.Дубинко, А.А.Туркин, А.В.Тур, and Я.Я.Яновский. Диффузионное взаимодействие выделений новой фазы на произвольных расстояниях. Физика Металлов и Металловедение, 68(1), 143–154, 1989.
- [307] Л.В.Левшин and А.М.Салецкий. Оптические методы исследования молекулярных систем. Изд. МГУ, 1994, 320 стр.
- [308] Ю.Н.Ерохин, А.Г.Итальянцев, and В.Н.Мордкович. Новый механизм ионизационно-стимулированного воздействия на радиационные дефекты в имплантированных полупроводниках. Письма в ЖТФ, 14(9), 835–838, 1988.

- [309] А.Б.Данилин, Ю.Н.Ерохин, and В.Н.Мордкович. Особенности накопления радиационных дефектов при ионной бомбардировке кремния в условиях фотовозбуждения. Письма в ЖТФ, 15(21), 1–3, 1989.
- [310] A.B.Danilin, Yu.N.Erokhin, and V.N.Mordkovich. Photostimulated defect-impurity reactions during ion bombardment of Si. Nucl. Instr. and Meth. B, 59/60, 985–988, 1991.
- [311] A.B.Danilin and A.W.Nemirovski. Impact of in situ photoexcitation on the defectivity of silicon layer implanted with different dose rates of nitrogen ions. Appl. Phys. Lett., 63(19), 2647–2648, 1993.
- [312] Yu.N.Erokhin, A.G.Ital'yantsev, A.A.Malinin, and V.N.Mordkovich. Defects in silicon implanted simultaneously with additional ionization. *Rad. Eff. Def.*, 128, 187–188, 1994.
- [313] N.Yarykin, C.R.Cho, G.A.Rozgonyi, and R.A.Zuhr. The impact of in situ photoexcitation on the formation of vacancy-type complexes in silicon implanted at 85 and 295k. Appl. Phys. Lett., 75(2), 241-243, 1999.
- [314] С.Н.Болдырев, В.Н.Мордкович, Н.М.Омельяновская, О.В.Феклисова, and Н.А.Ярыкин. Влияние фотовозбуждения на эффективность дефектообразования при электронном облучении кремния. ФТП, 28(10), 1826–1830, 1994, см. также S.N.Boldyrev and V.N.Mordkovich and N.M.Omelyanovskaya, Influence of in situ photoexcitation on the radiation defect formation in electron irradiated silicon, Phys. Stat. Sol.(a), v.143, K71–K74, 1994.
- [315] A.B.Danilin, Yu.N.Erokhin, V.N.Mordkovich, N.Hatzopoulos, and P.L.F.Hemment. Athermal nature of impact exerted by ultraviolet radiation on the accumulation of radiation defects during ion implantation into silicon. Nucl. Instr. and Meth. B, 69, 268-270, 1992.
- [316] S.M.Hu. General theory of impurity diffusion in semiconductors via the vacancy mechanism. Phys. Rev., 180(3), 773-784, 1969.
- [317] Б.Л.Оксенгендлер. Элементарные атомные процессы и электронная структура дефектов в полупроводниках. Ташкент, ФАН, ч.І, ІІ, 1986.

- [318] В.Карпов and М.И.Клингер. Механизм радиационного дефектообразования при электронных переходах в примесных полупроводниках. ФТП, 12(10), 1887– 1897, 1978, см. также М.И.Клингер, О механизме низкотемпературного радиационного дефектообразования типа эффекта Уоткинса в полупроводниках, ФТП, т.12 (12) 2289–2297, 1978.
- [319] G.E.Jellison and F.A.Modine. Optical functions of silicon at elevated temperatures. J. Appl. Phys., 76(6), 3758–3761, 1994.
- [320] C.Ascheron. Nucl. Instr. and Meth.B, 80/81, 3, 1993.
- [321] C.Ascheron. Nucl. Instr. and Meth.B, 64, 203, 1992.
- [322] Г.С.Куликов and Р.Ш.Малкович. Взаимодействие атомной и электронно– дырочной подсистем и роль точечных дефектов при диффузии в полупроводниках. ФТП, 29(5), 937–945, 1995.
- [323] В.Б.Глазман and Г.С.Мякенькая. Вакансия и пара полувакансий в кремнии в различных зарядовых состояниях. *ФТП*, 7(7), 1287–1291, 1973.
- [324] С.Е.Мальханов. Дефектообразование в кремнии при протонном облучении. ФТП, 29(4), 725–727, 1995.
- [325] Л.С.Смирнов. Развитие и проблемы радиационной физики германия. Материалы Всесоюз. собещания по дефектам структуры в полупроводниках, Новосибирск, ч.І, 143–159, 1969.
- [326] В.А.Пантелеев. "Вакансионный парадокс" в германии и кремнии и его решение. ФТП, 19(9), 1801–1803, 1977.
- [327] В.В.Болотов, А.В.Васильев, and Л.С.Смирнов. О влиянии интенсивности облучения на процессы накопления радиационных дефектов в полупроводниках. ФТП, 7(11), 2132–2136, 1973.
- [328] В.П.Кожевников and В.В.Михнович. Расчетные оценки зарядовой зависимости скоростей реакций радиационного дефектообразования в полупроводниках. ЖТФ, 51(1), 153–156, 1981.
- [329] К.С.Азимов, С.М.Городецкий, Г.М.Григорьева, Л.Б.Крейнин, and А.П.Ландсман. О влиянии областей разупорядочения на рекомбинацию в облученном протонами *p*-кремнии. *ФТП*, 7(8), 1526–1532, 1973.

- [330] М.И.Тарасик, В.Д.Ткачев, and А.М.Янченко. Исследование рекомбинационных свойств кислородных комплексов в кремнии. *ФТП*, 14(5), 986–988, 1980.
- [331] М.Ш.Джандиери and А.А.Церцвадзе. Исследование подвижности носителей заряда в полупроводниках с разупорядоченными областями. ФТП, 5(7), 1445– 1453, 1971.
- [332] Н.А.Ухин. Модель разупорядоченных областей в кремнии, создаваемых быстрыми нейтронами. ФТП, 6(5), 931–933, 1972.
- [333] А.И.Баранов and Л.С.Смирнов. О взаимодействии разупорядоченных областей и окружения в полупроводниках. ФТП, 7(11), 2227–2229, 1973.
- [334] Р.Ф.Коноплева and Э.Э.Рубинова. Длинновременные процессы в кинетике фототока n-Si, облученного протонами с энергией 660 МэВ. ФТП, 7(7), 1429–1431, 1973.
- [335] В.П.Кожевников, В.В.Михнович, and С.Г.Титаренко. Формирование и рекомбинационная эффективность точечных радиационных дефектов в электростатическом поле областей разупорядочения в *n*-кремнии. *ФТП*, 17(5), 786–789, 1983.
- [336] В.А.Артемьев, В.В.Михнович, and С.Г.Титаренко. Модель кинетики формирования областей разупорядочения в полупроводниках с учетом деформаций. ФТП, 22(4), 750–752, 1988.
- [337] М.П.Шаскольская (ред.). Акустические кристаллы. М.: Наука, 1982, 632 стр.
- [338] М.Бродски (ред.). Аморфные полупроводники. М.:Мир, 1982, 419 стр.
- [339] В.М.Звероловлев, В.А.Миляев, В.А.Никитин, В.Н.Степченков, П.Г.Угольцев, and Б.Л.Эйдельман. Электрофизика преципитатов кислорода в пластинах кремния. Краткие сообщения по физике, ФИАН, Москва, 10, 51–53, 1988.
- [340] L.P.Biro, J.Gyulai, M.Lucassen, L.Frey, and H.Ryssel. The influence of photon assisted implantation on the dopant out diffusion from B implanted Si. X Int. Conf. "Ion ImplantationTechnology" (IIT'94, Catania, Italy, 13-17 June 1994, Abstracts), 1994, p.-3.56; см. также L.P.Biro, J.Gyulai, H.Ryssel, L.Frey, T.Kormany, N.M.Tuan, Z.E.Horvath, Nucl. Instr. Meth. B80/81, 607, 1993.

- [341] R.Singh, S.V.Nimmagadda, V.Parihar, Y.Chen, and K.F.Poole. Role of rapid photothermal processing in process integration. *IEEE Trans. Electron. Devices*, 45(3), 643-654, 1998; см. также R.Singh, Important role of dielectrics in bringing the second electronic revolution in the twenty-first century, The 193<sup>rd</sup> Meeting of The Electrochemical Soc., Inc., (May 3-8, San-Diego, USA, 1998), v.98-1, p.140.
- [342] В.А.Пантелеев, Т.С.Гугина, В.М.Андон, and А.И.Еловская. Влияние упругих напряжений на диффузионные процессы в полупроводниках. ФТТ, 19(1), 181– 184, 1977.
- [343] N.P.Morozov and D.I.Tetelbaum. Radiation defect formation at ion implantation of semiconductors in the presence of force fields. *Phys. Stat. Sol.(a)*, 51, 629–640, 1979.
- [344] M.Yu.Barabanenkov, V.N.Mordkovich, and V.V.Mikhnovich. On light suppressed divacancy formation at photon assisted ion implantation of silicon. Nucl. Instr. and Meth.B, 132, 73-78, 1997.
- [345] N.P.Morozov, D.I.Tetelbaum, P.V.Pavlov, and E.I.Zorin. The calculation of secondary defect formation at ion implantation of silicon. *Phys. Stat. Sol.(a)*, 37(1), 57-64, 1976.
- [346] В.П.Ильин. Численные методы решения задач электрофизики. М.:Наука, 1985,
   см. также МОП-СБИС моделирование элементов и технологических процессов,
   М.: Радио и связь, 1988.
- [347] М.Ланно and Ж.Бургуэн. Точечные дефекты в полупроводниках, volume т.1, Теория. М.:Мир, 1984, стр.98.
- [348] И.Д.Конозенко, А.К.Семенюк, and В.И.Хиврич. Радиационные эффекты в кремнии. Киев : Наукова Думка, 1974, стр.29.
- [349] В.С.Вавилов, В.Ф.Кисилев, and Б.Н.Мукашев. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М. : Наука, 1990.
- [350] M.Schulz. "Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology", O.Madelung (ed. in chief), Group III : "Crystal and Solid State Physics", v.22, "Semiconductors", O.Madelung and M.Schulz (eds), subvolume "b" "Impurities and Defects in Group IV Elements and III-V Compounds". Springer-Verlag, Berlin, 1989, p.270.

- [351] В.Л.Винецкий and Л.С.Смирнов. О компенсации проводимости радиационными дефектами в полупроводниках. ФТП, 5(1), 176–177, 1971.
- [352] Л.А.Козакевич and П.Ф.Лугаков. Рекомбинация носителей заряда на радиационных дефектах в бездислокационном n – Si, полученном методом зонной плавки. ФТП, 30(8), 1434–1437, 1996.
- [353] В.В.Болотов, А.В.Васильев, А.В.Двуреченский, Г.А.Качурин, Н.Б.Придачин, Л.С.Смирнов, and В.Ф.Стась. Вопросы радиационной технологии полупроводников (под ред. Л.С.Смирнова). Новосибирск : Наука, 1980, 294 стр.
- [354] И.В.Антонова and С.С.Шаймеев. Трансформация радиационных дефектов и их скопление при имплантации ионов B<sup>+</sup> в кремний. ФТП, 29(4), 605–614, 1995.
- [355] J.P. de Souza, Yu.Suprun-Belevich, H.Boudinov, and C.A.Cima. Damage accumulation in Si crystal during ion implantation at elevated temperatures : evidence of chemical effects. J. Appl. Phys., 87(12), 8385–8388, 2000.
- [356] F.L.Vook. Radiation damage and defects in semiconductors. Inst. of Physics, London, 1972.
- [357] I.H.Wilson, H.J.Zheng, U.Knipping, and I.S.T.Tsong. Effects of isolated atomic collision cascades on SiO<sub>2</sub>/Si interfaces studied by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 38(12), 8444–8450, 1988.
- [358] A.I.Titov and G.Carter. Nucl. Instr. and Meth. B, 119, 491, 1996.
- [359] Н.П.Морозов and Д.И.Тетельбаум. Закономерности накопления дефектов при облучении полупроводников легкими ионами. ФТП, 14(5), 934–938, 1980.
- [360] Н.П.Морозов and Д.И.Тетельбаум. Глубокое проникновение радиационных дефектов из ионно-имплантированного слоя в объем полупроводника. ФТП, 17(5), 838–842, 1983.
- [361] D.V.Lang. Deep-level transient spectroscopy : a new method to characterize traps in semiconductors. J. Appl. Phys., 45(7), 3023–3032, 1974.
- [362] Л.С.Берман and А.А.Лебедев. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л.: Наука, 1981, 176 стр.

- [363] A.Kaniava, A.L.P.Rotondaro, J.Vanhellemont, U.Menczigar, and E.Gaubas. Recombination activity of iron-related complexes in silicon studied by temperature dependent carrier lifetime measurements. *Appl. Phys. Lett.*, 67(26), 3930-3932, 1995.
- [364] T.S.Horanyi, P.Tutto, and Cs.Kovacsics. Identification possibility of metallic impurities in p-type silicon by lifetime measurement. J. Electrochem. Soc., 143(1), 217-220, 1996.
- [365] S.Sakauchi, M.Suezawa, K.Sumino, and H.Nakashima. Recombination-enhanced Fe atom jump between the first and the second neighbor site of Fe-acceptor pair in Si. J. Appl. Phys., 80(11), 6189-6203, 1996; см. также F.P.Anre, P.M.Mooney, J. Appl. Phys. v.55, 984, 1983.
- [366] R.L.Wang, Y.S.Lin, G.E.Possin, J.Cerins, and J.W.Corbett. Defects in q-switched laser annealed silicon. J. Appl. Phys., 54(7), 3839–3848, 1983.
- [367] Е.В.Астрова, А.А.Лебедев, and А.А.Лебедев. Влияние последовательного сопротивления диода на нестационарные емкостные измерения параметров глубоких уровней. ФТП, 19(8), 1382–1385, 1985.
- [368] Е.Н.Агафонов, У.А.Аминов, А.Н.Георгобиани, and Л.С.Лепнев. Наблюдение ловушек неосновных носителей при нестационарной спектроскопии глубоких уровней в диодах Шоттки с высоким барьером и компенсированной приконтактной областью. ФТП, 35(1), 48–52, 2001.
- [369] М.Ю.Барабаненков, А.В.Леонов, В.Н.Мордкович, and Н.М.Омельяновская. Влияние природы бомбардирующих ионов на образование радиационных дефектов в кремнии. Физика и Техника Полупроводников, 32(5), 523–526, 1998.
- [370] М.Ю.Барабаненков, А.В.Леонов, В.Н.Мордкович, and Н.М.Омельяновская. Зависимость дефектообразования в n-si от массы ионов и интенсивности фотовозбуждения при низкодозовой ионной имплантации. Избестия Академии Наук, серия Физическая, 64(4), 721-725, 2000.
- [371] А.И.Аёшин, Л.С.Смирнов, and В.Ф.Стась. Энергетический спектр дефектов в кремнии, облученном ионами водорода и гелия. ФТП, 17(3), 551–553, 1983.

- [372] J.K.Y.Wong, J.A.Kilner, A.B.Danilin, I.V.Charniy, and L.A.Charniy. The anomalous depth distribution of low dose oxygen and nitrogen ions implanted into silicon. Vacuum, 44(3/4), 219-222, 1993.
- [373] A.I.Belogorokhov, A.B.Danilin, Yu.N.Erokhin, A.A.Kalinin, V.N.Mordkovich, V.V.Saraikin, and I.I.Khodos. The peculiarities of the new phase formation by O<sup>+</sup> ion implantation into silicon under thermo-ionization excitation. Nucl. Instr. and Meth. B, 55, 750-753, 1991.
- [374] H.-U.Habermeier. Nitrogen in silicon mechanical, electrical and optical properties. Proc. of 2<sup>nd</sup> Int. Meeting "Gettering and Defect Engineering in the Semiconductor Technology" (GADEST'87), H.Richter (ed.), (Garzau, DDR, October 11-17), page p.72, 1987.
- [375] С.С.Моливер. Квантовая химия ковалентных кристаллов : алмаз, кремний и карбид кремния. ФТТ, 38(7), 2029–2033, 1996.
- [376] В.Л.Бонч-Бруевич and С.Г.Калашников. Физика полупроводников. М.:Наука, 1977, 672 стр.
- [377] J.A.Rogers, O.J.A.Schueller, C.Marzolin, and G.M.Whitesides. Wave-front engineering by use of transparent elastomeric optical elements. Applied Optics, 36(23), 5792-5795, 1997.
- [378] С.А.Ахманов, В.Н.Семиногов, and В.И.Соколов. Дифракция света на шероховатой поверхности с "глубоким" произвольным профилем; взаимодействие дифрагированных волн, аномальное поглощение, максимально достижимые локальные поля. ЖЭТФ, 93(5), 1654–1670, 1987.
- [379] S.-C.Lee and J.A.Grzesik. Light scattering by closely spaced parallel cylinder embedded in a semi-infinite dielectric medium. J. Opt. Soc. Am. A, 15(1), 163–173, 1998.
- [380] V.N.Astratov, D.M.Whittaker, I.S.Culshaw, R.M.Stevenson, M.S.Skolnick, T.E.Krauss, and R.M. De La Rue. Photonic band-structure effects in the reflectivity of periodically patterned waveguides. *Phys. Rev. B*, 60(24), R16255-R16258, 1999.
- [381] Ф.Г.Басс and И.М.Фукс. *Рассеяние волн на статистически неровной поверх*ности. Москва : Наука, 1972.

- [382] С.М.Рытов, Ю.А.Кравцов, and В.И.Татарский. Введение в статистическую радиофизику. Случайные поля. Москва : Наука, 1978, 463 стр.
- [383] A.Voronovich. Small-slope approximation for electromagnetic wave scattering at a rough interface of two dielectric half-spaces. Waves in Random Media, 4, 337-367, 1994.
- [384] Л.Д.Ландау and Е.М.Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Гос. Изд. Тех.-Теор. Лит., Москва, 1957, с.355.
- [385] C.Barnes and J.B.Pendry. Multiple scattering of waves in random media : a transfer matrix approach. Proc. R. Soc. Lond. A, 435, 185–196, 1991.
- [386] М.Гольдбергер and К.Ватсон. Теория столкновений. Москва : Мир, 1967.
- [387] В.А.Амбарцумиан. К задаче о диффузном отражении света. ЖЭТФ, 13(9–10), 323–334, 1943.
- [388] В.И.Кляцкин. Метод погружения в теории распространения волн. М.: Наука, 1986, 254 стр.
- [389] Ю.Л.Газарян. Одномерная задача распространения волн в среде со случайными неоднородностями. ЖЭТФ, 56, 1856, 1962.
- [390] М.Бениасси. Соотношения переноса в теории многократного рассеяния волн. PhD thesis, Poc. Университет дружбы народов, 1995.
- [391] J.B.Pendry and P.J.Roberts. Transfer matrices and the glory. Waves in Random Media, 3, 221–241, 1993.
- [392] J.B.Pendry. Transfer matrices and conductivity in two-and three-dimensional systems: I. formalism. J. Phys.: Condens. Matter, 2, 3273–3286, 1990.
- [393] В.Л.Кузнецов and В.Г.Буданов. Поляризационные характеристики электромагнитного излучения при многократном рассеянии в облаке малых частиц. Изв. высш. уч. зав., Радиофизика, 31(4), 493–495, 1998.
- [394] P.C.Waterman. Scattering by periodic surface. J. Acoust. Soc. Am., 57(4), 761–802, 1975.
- [395] A.Hessel and A.A.Oliver. Appl. Opt., 4(3), 1275-, 1965.

- [396] C.H.Palmer. J. Opt. Soc. Am., 42, 269, 1952.
- [397] Yu.N.Barabanenkov, L.M.Zurk, and M.Yu.Barabanenkov. Single scattering and diffusion approximations for modified radiative transfer theory of wave multiple scattering in dense media near resonance (summary). J. Electromagnetic Waves and Applications, 11, 293-296, 1997.