

УДК 548.571 : 537.533.35

## АТОМНАЯ СТРУКТУРА ПРОТЯЖЁННЫХ ДЕФЕКТОВ В ИМПЛАНТИРОВАННЫХ БОРОМ СЛОЯХ КРЕМНИЯ\*

Л. И. Федина<sup>1</sup>, А. К. Гутаковский<sup>1</sup>, А. В. Латышев<sup>1, 2</sup><sup>1</sup>*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13*<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет,  
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2  
E-mail: fedina@isp.nsc.ru*

С помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и компьютерного моделирования детально исследована структура протяжённых дефектов в Si, возникающих после имплантации бора и отжига при  $T = 900$  °С в зависимости от дозы имплантации ( $D$ ) и концентрации узлового бора  $B_0$  ( $C_{B_0}$ ), введённого в Si до имплантации. Показано, что при  $D = 10^{16}$  см<sup>-2</sup> вплоть до  $C_{B_0} = 0,8 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup> наблюдаются дислокационные петли Франка междуузельного ( $I$ ) и вакансионного ( $V$ ) типов в соотношении 4:1. Атомная структура петель Франка  $I$ -типа сильно деформирована, что указывает на накопление бора в плоскости дефекта в мелкодисперсной форме. В плоскости петель Франка  $V$ -типа отмечается появление реконструкции связей, обусловленной встраиванием собственных междуузельных атомов. При  $C_{B_0} = 2,5 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup> петли Франка  $I$ -типа трансформируются в полные дислокации и возникают преципитаты бора с большой плотностью. На основе представленного анализа обсуждаются причины возникновения дефицита вакансий в имплантированных слоях.

*Ключевые слова:* имплантация бора, протяжённые дефекты, дефицит вакансий, ВРЭМ.

**Введение.** Важным преимуществом ионной имплантации является возможность создания точных локальных пространственных распределений легирующей примеси, а недостатком — генерация точечных дефектов (ТД) (вакансий ( $V_s$ ) и собственных междуузельных атомов ( $I_s$ )). В рамках общепринятой (+1)-модели [1], справедливой для малых доз имплантации, не превышающих  $\sim 10^{14}$  см<sup>-2</sup> [2], считается, что большая часть вакансий рекомбинирует с собственными междуузельными атомами непосредственно при облучении и частично расходуется на активацию легирующей примеси, в результате чего на каждый имплантированный ион остаётся один лишний  $I$ . Избыточные  $I_s$  кластеризуются при отжиге в виде протяжённых дефектов (метастабильных {113}-дефектов и стабильных дислокационных петель [3]), одновременно порождая ускоренную диффузию примеси [2]. С ростом дозы облучения количество  $I_s$ , запасующееся в протяжённых дефектах и приходящееся на каждый внедрённый ион, линейно растёт, отклоняясь от (+1)-модели [2], однако протяжённые дефекты  $V$ -типа по-прежнему не наблюдаются и механизмы, обеспечивающие исчезновение вакансий и дисбаланс ТД, остаются неясны.

Сокращение размеров элементов интегральных схем требует создания всё более мелких  $p$ - $n$ -переходов (приблизительно до 20 нм). Но из-за больших локальных концентраций

\*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект «Совместная лаборатория НГУ — ННЦ»), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-01-12110) и Российского научного фонда (проект № 14-22-00143).

( $\sim 10^{21}$  см $^{-3}$ ) такая примесь, как бор, захватывается в кластеры  $B_n I_m$  и остаётся после отжига электрически неактивной [4]. Проблема активации бора в мелких  $p$ - $n$ -переходах связана с образованием исключительно большого дефицита  $V_s$ , не равного избытку  $I_s$ . Требуется, по меньшей мере, три вакансии на каждый экстраактивированный междоузельный атом бора  $B_i$  [5]. Необходимость такого большого избытка  $V_s$  для активации  $B_i$  не имеет объяснения, для этого требуется составление полного баланса ТД, сгенерированных при имплантации и накопленных в виде протяжённых дефектов. При этом необходимо учесть все взаимодействия ТД с имплантированной примесью, обеспечивающие её встраивание в узловое положение и транспорт к местам кластеризации. Решению этой сложной задачи должен предшествовать детальный анализ структуры протяжённых дефектов в Si в условиях реализации преципитации бора [6]. В литературе такие данные на сегодняшний день отсутствуют. Поэтому целью предлагаемой работы является исследование атомной структуры протяжённых дефектов в Si после имплантации бора и отжига в зависимости от дозы облучения и концентрации узлового бора ( $B_0$ ), введённого в Si до имплантации.

**Методика эксперимента.** Набор образцов из КЭФ-7.5-(100): контрольный (1), диффузионно-легированные бором на глубину  $\sim 3$  мкм до концентраций узлового бора  $C_{B_0} = 0,8 \cdot 10^{20}$  (2) и  $C_{B_0} = 2,5 \cdot 10^{20}$  см $^{-3}$  (3) — был облучён ионами  $B^+$  с энергией 180 кэВ и дозой  $D = 1 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ . Кроме того, КЭФ-7.5 облучён при  $D = 1 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$ . Все образцы отжигались в атмосфере азота при  $T = 900$ – $1075$  °С в течение 1 часа. Для структурного анализа использовался электронный микроскоп просвечивающего типа JEM-4000EX с ускоряющим напряжением 400 кэВ и разрешением по точкам 0,16 нм, который позволяет визуализировать атомную структуру протяжённых дефектов. Дифракционный анализ протяжённых дефектов структуры проведён на образцах в планарной геометрии (100). Высокорастворяющие электронно-микроскопические (ВРЭМ) изображения получены в поперечном сечении {110} при толщине образцов, не превышающей 10 нм, которая позволяет проводить прямую интерпретацию изображений и не требует их расчёта. Компьютерное моделирование структуры протяжённых дефектов проведено с помощью программы HyperChem-7.0 с применением оптимизации в молекулярно-механических полях (Mm $^+$ -optimization) для суперячеек с количеством атомов около 5000.

**Результаты и обсуждение.** Основными протяжёнными дефектами в имплантированных слоях Si после отжига при  $T = 900$  °С, как показал дифракционный анализ, являются дислокационные петли, размеры и плотность которых зависят как от дозы имплантации, так и от исходной концентрации узлового бора  $C_{B_0}$ . На рис. 1,  $a$ – $c$  показаны планарные изображения образцов 1–3 в дифракционном отражении {220}, полученные с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Можно видеть, что в контрольном образце 1 диаметр дислокационных петель  $d = 15$ – $30$  нм, а их плотность  $N_d \sim 1,2 \cdot 10^{11}$  см $^{-2}$  (см. рис. 1,  $a$ ), что соответствует концентрации ТД, запасённой в петлях:  $C_{I+V}^{\text{loop}} \sim 8,2 \cdot 10^{20}$  см $^{-3}$ . Концентрация ТД была оценена исходя из усреднённой плотности  $N_d$  и радиуса петель  $r$  как  $C_{I+V}^{\text{loop}} \sim (2N_d)^{3/2} \pi r^2 / N_a$ . Здесь  $N_a = 6,45 \cdot 10^{-2}$  нм $^2$  есть площадь, приходящаяся на один  $I$  (или  $V$ ) в плоскости петли. Наличие двойки в скобках указывает на тот факт, что только половина дислокационных петель видна в действующем отражении {220}.

В образце 2 размер петель и их плотность практически не изменяются:  $d = 25$ – $35$  нм и  $N_d \sim 0,9 \cdot 10^{11}$  см $^{-2}$  (см. рис. 1,  $b$ ), а в образце 3 значительно увеличивается разброс размеров петель  $d \sim 50$ – $120$  нм и уменьшается их плотность  $N_d \sim (0,7$ – $2,0) \cdot 10^{10}$  см $^{-3}$  (см. рис. 1,  $c$ ). При этом  $C_{I+V}^{\text{loop}}$  составляет  $8,4 \cdot 10^{20}$  см $^{-3}$  и  $2,4 \cdot 10^{20}$  см $^{-3}$  для образцов 2 и 3 соответственно. Анализ в слабом пучке показал, что в образце 3 практически все крупные дислокационные петли являются полными с вектором Бюргерса  $a/2\langle 110 \rangle$ , не лежащим в плоскости петли. Более мелкие петли являются частичными дислокационными петлями

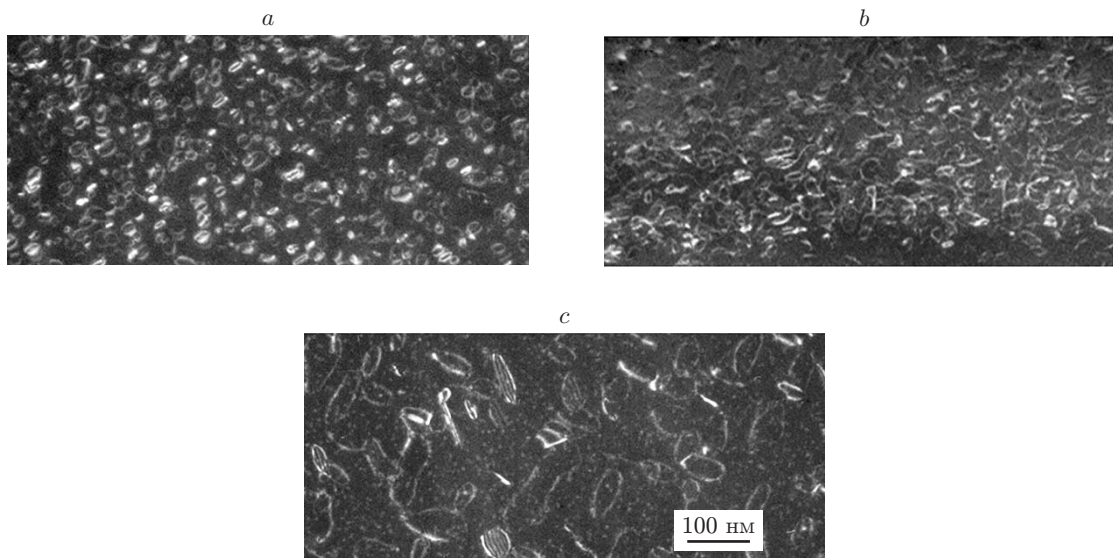


Рис. 1. Планарные [100]-ПЭМ-изображения дислокационных петель: в контрольном образце 1 (а) и образцах 2, 3 с исходной концентрацией узлового бора  $C_{B_0} = 0,8 \cdot 10^{20}$  (b) и  $C_{B_0} = 2,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (c) после имплантации бора с дозой  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и отжига при  $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 часа

Франка с характерным полосчатым контрастом, связанным с наличием дефекта упаковки в плоскости петли (см. рис. 1, c). Дислокационные петли Франка, как известно, предшествуют образованию полных дислокационных петель [3], но при превышении некоторого размера их энергия за счёт вклада поверхностной энергии дефекта упаковки становится больше, чем энергия полной петли такого же размера, в результате чего происходит трансформация петли Франка в полную петлю. Однако определение структурного типа петель, особенно мелких, на основе дифракционного анализа чрезвычайно затруднено, поэтому их атомная структура была проанализирована с помощью ВРЭМ.

Детальный ВРЭМ-анализ показал, что в образцах 1 (контрольном) и 2 ( $C_{B_0} = 0,8 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ), облучённых с  $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , после отжига при  $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдаются дислокационные петли Франка с вектором Бюргерса  $a/3\langle 111 \rangle$  преимущественно внедрённого типа и в небольшом количестве (приблизительно 4:1) вакансионного типа. Их соответствующие ВРЭМ-изображения и компьютерные модели в сечении  $\{110\}$ , перпендикулярном плоскости петель, представлены на рис. 2 и 3. О структурном различии типов дислокационных петель свидетельствуют тройной (см. рис. 2) и двойной (см. рис. 3) перестроенные слои кристалла в плоскости петель, связанные с наличием дефектов упаковки внедрённого [3, 7] и вакансионного [8] типов соответственно. В зависимости от типов данные дислокационные петли Франка являются скоплениями  $I_s$  и  $V_s$ . В петле Франка  $I$ -типа экстраслои  $I_s$  внедряется в двойниковом положении в плоскости  $\{111\}$  и сшивается с кристаллом с помощью дополнительного гексагонального слоя, который формируется за счёт скольжения дислокации Шокли. Таким образом, экстраслои  $I_s$  отделяется сверху и снизу двумя гексагональными слоями Si, так что формируется трёхслойный «сэндвич». Это хорошо видно на ВРЭМ-изображении петли Франка  $I$ -типа в образце с малой дозой имплантации ( $D = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) (рис. 2, b), а также на компьютерной модели дефекта, представленной на рис. 2, c. Из сравнения рис. 2, a и b видно, что атомная структура дефекта при малой дозе является исключительно совершенной, в то время как при высокой дозе плоскость дефекта сильно деформирована. Такой аномальный контраст связан с наличием большого количества бора в плоскости дефекта в мелкодисперсной форме. Сегрегация

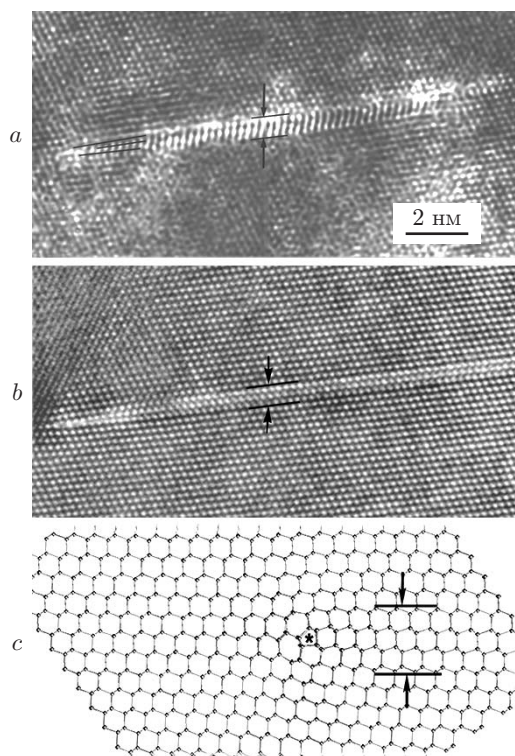


Рис. 2. [110]-ВРЭМ-изображения дислокационных петель Франка *I*-типа: в образцах с  $C_{B_0} = 0,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$  (a) и контрольном КЭФ-7.5 при  $T = 1075 \text{ }^\circ\text{C}$  (b), облучённых бором с  $D = 1 \cdot 10^{16}$  и  $D = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ; компьютерная модель атомной структуры петли Франка *I*-типа, в которой стрелки ограничивают три перестроенных слоя в плоскости дефекта (звёздочкой отмечено положение ядра дислокации) (c)

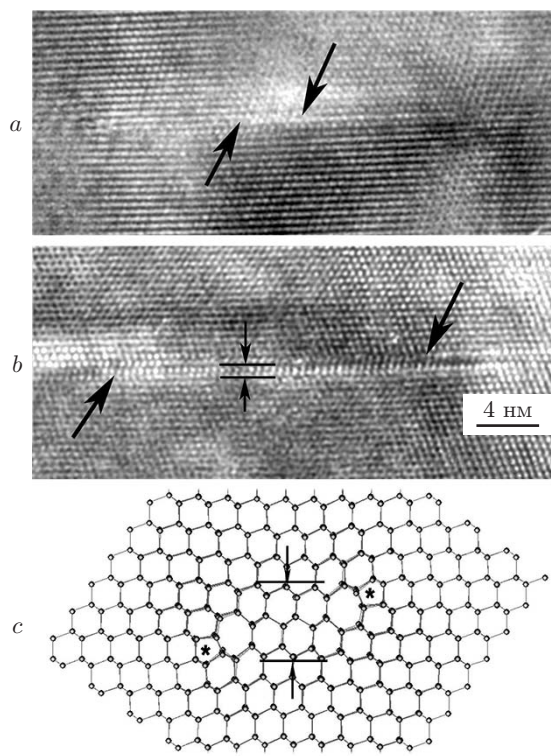


Рис. 3. [110]-ВРЭМ-изображения дислокационных петель Франка *V*-типа: при вариации их размеров в образце с  $C_{B_0} = 0,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (большие стрелки указывают на положение ядра дислокации, а маленькие ограничивают два перестроенных слоя в плоскости дефекта) (a, b); компьютерная модель структуры петли Франка *V*-типа (звёздочками отмечены положения ядра дислокации) (c)

бора в дислокационной петле была недавно обнаружена с помощью высокоразрешающей атомной томографии [9].

В дислокационной петле Франка *V*-типа сшивка связей в плоскости дефекта сопровождается также скольжением дислокации Шокли и образованием двух смежных гексагональных слоёв, определяющих перестроенную область кристалла в сечении дефекта (см. рис. 3). Начальную стадию формирования петли *V*-типа можно видеть на рис. 3, a. Особенностью структуры более протяжённой дислокационной петли Франка *V*-типа, которая обнаруживается на ВРЭМ-изображении (рис. 3, b) и подтверждается моделированием (рис. 3, c), является смещение ядра дислокации справа и слева, соответственно выше и ниже плоскости протяжённого дефекта, где залегают вакансии. На первый взгляд структура дислокационных петель Франка *V*-типа разупорядочена в меньшей степени, чем структура петель Франка *I*-типа. Однако при внимательном анализе ВРЭМ-изображения дефекта *V*-типа можно заметить признаки реконструкции атомных связей в плоскости дефекта, которая не следует из его компьютерной модели (см. рис. 3, c). Такая реконструкция становится возможна при взаимодействии  $I_s$  с *V*-дефектом. Встраивание  $I_s$  в плоскость дефекта происходит в виде отдельных  $\langle 110 \rangle$ -цепочек, разделённых восьмизвенными каналами и свя-

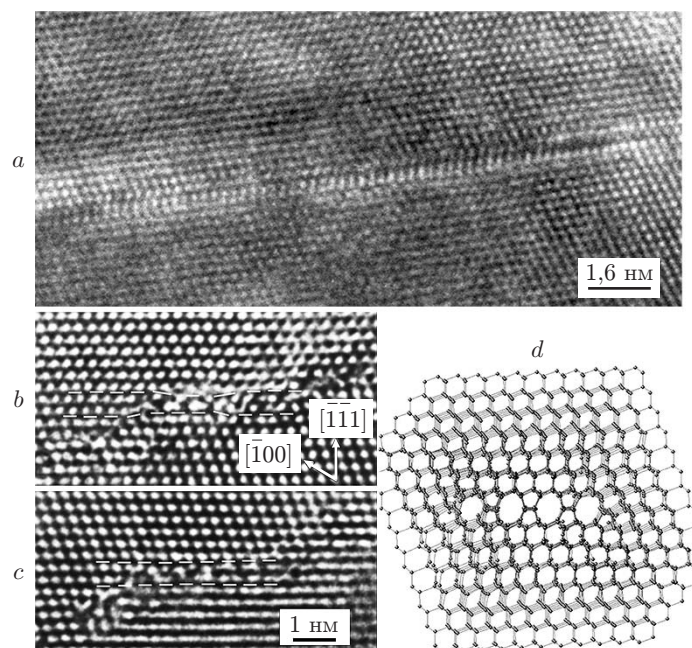


Рис. 4. ВРЭМ-изображения дислокационных петель Франка  $V$ -типа: в имплантированном боре образце ( $a$ ); при электронном облучении в процессе заполнения плоскости петли собственными междуузельными атомами ( $b, c$ ); компьютерная модель  $\{111\}$ -дефекта ( $d$ )

занных с матрицей с помощью сдвоенных пятизвенных колец, что создаёт периодичность  $2 \times 1$ . Этот механизм был нами открыт при изучении процессов кластеризации ТД в Si при *in situ* облучении электронами в микроскопе JEM-4000EX [10].

Для сравнения на рис. 4 представлены ВРЭМ-изображения петель Франка  $V$ -типа после имплантации бора ( $a$ ), при электронном облучении в процессе взаимодействия с  $I_s$  ( $b, c$ ) и компьютерная модель такого дефекта ( $d$ ). Этот необычный дефект, названный  $\{111\}$ -дефектом, в отличие от классической петли Франка  $V$ -типа обладает очень малым вектором смещения  $a/8\langle 111 \rangle$  и малой избыточной энергией, не превышающей 0,3–0,4 эВ на атом в дефекте [10]. Такой протяжённый дефект может формироваться в ядре любой дислокации из-за кинетических ограничений на встраивание  $I_s$  в плоскость дислокационной петли, где  $I_s$  занимают узловые положения [11]. Величина энергетического барьера для встраивания  $I_s$  в узловое положение составляет  $\sim 1,3$  эВ, что делает невозможным рост дислокационных петель при  $T < 900$  °С. Поэтому при низких температурах  $I_s$  кластеризуются в виде метастабильных  $\{113\}$ -дефектов [3], в образовании которых также важную роль играет взаимодействие  $I_s$  и  $V_s$  [12].

Смешанная вакансионно-междоузельная природа  $\{111\}$ -дефектов позволяет не только объяснить имеющиеся в литературе противоречия относительно определения векторов Бюргера дислокационных петель Франка в Si после имплантации бора и других примесей [13, 14], но и частично объяснить дисбаланс ТД по вакансиям. Однако доля  $\{111\}$ -дефектов в общем количестве дефектов невелика (менее 10 %), соответствующая доля  $I_s$ , участвующих в их образовании, также мала. Поэтому мы можем заключить, что в Si при имплантации бора с большой дозой  $D = 1 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$  и последующем отжиге при  $T = 900$  °С избыточные  $I_s$  кластеризуются в основном в виде дислокационных петель Франка  $I$ -типа. Тот факт, что при этом атомная структура плоскости дефекта значительно деформируется за счёт сегрегации бора, позволяет предположить вовлечение подвижного комплекса  $V_s I$  [15] в кластеризацию  $I_s$ . Для действия такого механизма необходима активация факти-

чески всего имплантированного бора в процессе отжига, при которой значительная часть вакансий израсходуется на последующую деактивацию бора. Однако растворимость бора в Si термодинамически лимитирована и не может значительно отклоняться от предельных для заданной температуры отжига значений. Поэтому избыточный узловый бор при наличии  $I_s$  неизбежно формирует пары  $B_sI$  и вовлекается в кластеризацию  $I_s$ . Это может объяснить причину большого дефицита  $V_s$  в имплантируемых слоях и наблюдаемое соотношение дислокационных петель Франка  $I$ - и  $V$ -типа (4 : 1). Рассмотрение полного баланса ТД выходит за рамки предлагаемой работы.

В образце 3 с исходной концентрацией узлового бора  $C_{B_0} = 2,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , облучённом ионами бора с дозой  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , по данным ВРЭМ наблюдаются преимущественно петли Франка  $V$ -типа размером 40–50 нм. Их плотность достигает  $2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  и сравнима с плотностью  $V$ -петель в образцах 1, 2. Важно отметить, что в данном образце 3 большая часть петель Франка  $I$ -типа трансформируется в полные дислокационные петли и образуются преципитаты  $\text{SiB}_3$  [16], т. е. изменяется механизм деактивации бора. Это позволяет считать концентрацию узлового бора  $C_{B_0} = 2,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  критической, при которой деактивация бора через преципитацию начинает преобладать над деактивацией бора в плоскости дислокационных петель  $I$ -типа.

**Заключение.** Установлено, что при имплантации бора с  $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  в Si  $n$ - (КЭФ-7.5) или  $p$ -типа, содержащий  $B_0$  вплоть до  $C_{B_0} = 0,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , после отжига при  $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдаются дислокационные петли Франка  $I$ - и  $V$ -типа в соотношении 4 : 1 соответственно. В то же время в Si с  $C_{B_0} = 2,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  доминирующими дефектами после имплантации являются преципитаты бора. При этом плотность петель Франка  $I$ -типа резко падает, а размеры растут, так что их большая часть трансформируется в полные дислокационные петли. Сравнительный анализ зависимостей атомной структуры петель Франка  $I$ -типа от дозы имплантации бора показал, что их структура с ростом дозы становится разупорядоченной за счёт вовлечения подвижного комплекса  $B_sI$  в кластеризацию  $I_s$  с последующей сегрегацией бора в плоскости дефекта. Представленный анализ позволяет не только оценить количество  $I_s$  и  $V_s$ , запасённых в протяжённых дефектах, но и понять причину возникновения дефицита вакансий, которые расходуются на встраивание бора в узловые положения в процессе отжига ( $B_s$ ), предшествующее образованию подвижного комплекса  $B_sI$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Giles M. D. Transient phosphorus diffusion below the amorphization threshold // Journ. Electrochem. Soc. 1991. **138**, N 4. P. 1160–1168.
2. Eaglesham D. J., Stolk P. A., Gossmann H.-J., Poate J. M. Implantation and transient B diffusion in Si: The source of the interstitials // Appl. Phys. Lett. 1994. **65**, N 18. P. 2305–2307.
3. Aseev A., Fedina L., Hoehl D., Barsch H. Clusters of Interstitial Atoms in Silicon and Germanium. Berlin: Academy Verlag, 1994. 152 p.
4. Libertino S., La Magna A. Damage formation and evolution in ion-implanted crystalline Si // Materials Science with Ion Beams /Ed. H. Bernas. Ser. Topics in Applied Physics. 2010. Vol. 116. P. 147–212.
5. Kalyanaraman R., Venezia V., Pelaz L. et al. Enhanced low temperature electrical activation of B in Si // Appl. Phys. Lett. 2003. **82**, N 2. P. 215–217.
6. Феклистов К. В., Федина Л. И., Черков А. Г. Преципитация бора в Si при высокодозной имплантации // Физика и техника полупроводников. 2010. **44**, № 3. С. 302–305.
7. Асеев А. Л., Циглер М., Федина Л. И. О структуре дефектов упаковки окисления // Поверхность. Физика, химия, механика. 1986. № 10. С. 70–79.

8. **Fedina L., Gutakovskii A., Aseev A. et al.** Extended defects formation in Si crystals by clustering of intrinsic point defects studied by in-situ electron irradiation in an HREM // Phys. Status Solidi A. 1999. **171**, N 1. P. 147–157.
9. **Duguay S., Philippe T., Cristiano F., Blavette D.** Direct imaging of boron segregation to extended defects in silicon // Appl. Phys. Lett. 2010. **97**, N 3. P. 242104–242107.
10. **Fedina L., Gutakovskii A., Aseev A. et al.** On the mechanism of {111} defect formation in silicon studied by in situ electron irradiation in a high resolution electron microscope // Phil. Mag. A. 1998. **77**, N 2. P. 423–435.
11. **Fedina L., Aseev A.** Study of point defects interaction with dislocation in silicon by means of irradiation in an electron microscope // Phys. Status Solidi A. 1986. **95**, N 2. P. 517–529.
12. **Fedina L. I., Song S. A., Chuvilin A. L. et al.** On the mechanism of {113}-defect formation in Si // Springer Proc. in Phys. 2005. Vol. 107. P. 359–362.
13. **Chou C. T., Cockayne D. J. H., Zou J. et al.** {111} defects in 1-MeV-silicon-ion-implanted silicon // Phys. Rev. B. 1995. **52**, N 24. P. 17223–17230.
14. **Beaufort M., Garem H., Lépinoux J.** Microstructural defects induced by implantation of hydrogen in (111) silicon // Phil. Mag. A. 1994. **69**, N 5. P. 881–901.
15. **De Salvador D., Napolitani E., Mirabella S. et al.** Atomistic mechanism of boron diffusion in silicon // Phys. Rev. Lett. 2006. **97**, N 25. 255902.
16. **Feklistov K., Fedina L. I.** Boron nonuniform precipitation in Si at the Ostwald ripening stage // Physica B. 2009. **404**, N 23–24. P. 4641–4644.

*Поступила в редакцию 2 июля 2013 г.*

---