Учреждение Российской академии наук Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН

ФЕКЛИСТОВ КОНСТАНТИН ВИКТОРОВИЧ

ПРЕЦИПИТАЦИЯ БОРА В КРЕМНИИ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ И ОТЖИГЕ: РАССЛОЕНИЕ НА СТАДИИ ОСТВАЛЬДОВСКОГО СОЗРЕВАНИЯ

01.04.10 — ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

ДИССЕРТАЦИЯ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ к.ф.-м.н. ФЕДИНА ЛЮДМИЛА ИВАНОВНА

> НОВОСИБИРСК 2011

Перечень условных сокращений:

ВРЭМ — высокоразрешающая электронная микроскопия.

МСВИ — Масс-Спектрометрия Вторичных Ионов.

ПЭМ — Просвечивающая Электронная Микроскопия.

ЭДС — ЭлектроДвижущая Сила.

ТД — точечный дефект.

Ві — атом бора в междоузельном положении решетки кремния.

Во — атом бора в узловой позиции решетки кремния до имплантации.

Сво — концентрация атомов бора в узловых позициях до имплантации.

Bs — атом бора в узловой позиции после имплантации и отжига.

С_{Вs} — концентрация атомов бора в узлах после имплантации и отжига.

BIC (Boron Interstitial Clusters) — бор-междоузельные кластеры.

С_{sol} — равновесная концентрация атомов бора в узлах решетки кремния (равновесная растворимость бора в кремнии).

EOR (End Of Range) — дефекты в конце пробега.

I (Interstitials) — (собственный) атом кремния в междоузельной позиции.

С_I — концентрация собственных междоузельных атомов.

IC (Interstitial Clusters) — кластеры междоузельных атомов.

LSW (Lifshitz, Slyozov, Wagner) — теория Лифшица, Слезова и Вагнера.

*R*_d – глубина максимума потерь ионов на упругие соударения.

R_p (Rp) — средний проецированный пробег ионов при имплантации.

Si — кремний.

Fz-Si — чистый кремний, полученный бестигельной зонной плавкой (Float Zone).

TED (Transient Enhanced Diffusion) — переходная ускоренная диффузия.

Перечень условных сокращений		2
ОГЛАВЛЕНИЕ		3
ВВЕДЕНИЕ		6
ГЛАВА I. Обзор литературы	`	19

§1.1 Неустойчивости в химически реагирующих системах. Образование пространственно неоднородных структур слаборастворимых солей в растворах.
 Эффект Лизеганга.
 20

§1.2 Примеры пространственного упорядочения ансамблей преципитатов в различных физических системах.23

§1.3 Формирование квазипериодических флуктуаций в распределении бора, имплантированного в кремний с высокой исходной концентрацией бора в узловых позициях.

§1.4 Теория Лифшица-Слезова эволюции однородного ансамбля преципитатов в слабо пересыщенном твердом растворе на стадии Оствальдовского созревания 33

§1.5 Теория Оствальдовского созревания с учетом взаимодействия между
 преципитатами вида 1/г в приближении стационарной диффузии.
 41

§1.6 Оствальдовское созревание неоднородного в пространстве ансамбля преципитатов со стационарным диффузионным взаимодействием.
 46

§1.7 Точечные дефекты в решетке кремния, запасенные после ионной имплантации.58

§1.8 Кластеры междоузельных атомов кремния (IC).	64
§1.9 Протяженные {113} дефекты.	67
§1.10 Дислокационные петли Франка и полные дислокационные петли.	69
§1.11 Реакция Уоткинса.	74
§1.12 Бор — междоузельные кластеры (<i>BIC</i>).	76

§1.13 Формирование протяженных дефектов в кремнии с высокой концентрацией бора в узловых позициях.82

§1.14 Диффузия бора в кремнии, ускоренная собственными междоузельными атомами.
85

§1.15 Обобщение нерешенных задач и постановка задачи. 96

ГЛАВА II. Методика эксперимента

- §2.1 Анализ протяженных дефектов структуры методами просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии (ПЭМ, ВРЭМ).
 102
- §2.2 Измерение пространственного распределения концентрации электрически активных атомов бора методом эффекта Холла. 105

ГЛАВА III. Концентрация электрически активных атомов бора в кремнии в области формирования квазипериодических флуктуаций полной концентрации бора. 109

ГЛАВА IV. Два конкурирующих механизма кластеризации бора и междоузельных атомов кремния, приводящие к формированию преципитатов бора или дислокационных петель Франка. 118

§4.1 Преципитация бора и расслоение ансамбля преципитатов бора по глубине.

 118

 §4.2 Параметры ансамбля преципитатов.

 122

 §4.3 Захват бора в слое дислокационных петель Франка — конкурентный

преципитации механизм деактивации бора. 127

§4.4 Критерий реализации одного из механизмов кластеризации бора с междоузельными атомами кремния.

ГЛАВА V. Моделирование преципитации бора в рамках классической модели Оствальдовского созревания. 147

§5.1 Классическая модель Оствальдовского созревания. 147

§5.2 Моделирование однородного ансамбля преципитатов в сопоставлении с

4

аналитическим решением теории Лифшица-Слезова. 152

§5.3 Моделирование неоднородного ансамбля преципитатов бора в рамках
классической модели Оствальдовского созревания. 156
ГЛАВА VI. Моделирование расслоения ансамбля преципитатов бора на основе
модели Оствальдовского созревания с учетом эффектов, связанных с
имплантацией. 161
§6.1 Дополнение I. Начальное состояние концентрации бора в растворе. 161
§6.2 Дополнение II. Последовательное формирование преципитатов от краев
имплантированного слоя к центру с задержкой по времени. 163
§6.3 Дополнение III. Ускоренная преципитацией диффузия бора. 168
§6.4 Механизм формирования слоистого ансамбля преципитатов бора в рамках
модели Оствальдовского созревания. 172
§6.5 Роль дополнений для описания расслоения в условиях имплантации в
рамках модели Оствальдовского созревания. 179
§6.6 Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными
результатами. 184
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. 189
Основные результаты и выводы. 189

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	194

Введение.

В диссертации исследован эффект самоорганизации слоистого по глубине ансамбля нанопреципитатов бора (3÷8нм), возникающий в сильнолегированном бором кремнии при высокодозной имплантации бора и последующей термообработке.

Наночастицы в виде преципитатов или включений новых фаз в твердых телах, обладающие дискретным спектром электронных состояний, зависящим от их размеров, часто называемые квантовыми точками, вызывают повышенный интерес исследователей с целью их применения в электронных приборах нового поколения, таких как фотоприемники, светодиоды, лазеры, элементы памяти [1]. Создание упорядоченных ансамблей наночастиц на основе эффектов самоорганизации является одной из важнейших задач развивающихся нанотехнологий. Эти эффекты активно используются при эпитаксиальном росте напряженных полупроводниковых слоев [2,3] и в растворах химически реагирующих веществ [4]. В условиях ионной имплантации, широко используемой для создания захороненных В твердотельной матрице нанопреципитатов, также проявляются эффекты самоорганизации в виде расслоений ансамбля преципитатов [5-15], однако механизмы, лежащие в основе этих эффектов, изучены недостаточно [16-23], чтобы их использовать в технологии.

Развитие ансамбля преципитатов в твердом растворе проходит стадии зародышеобразования, роста всех зародышей преципитатов из раствора и, наконец, переходит в стадию Оствальдовского созревания, когда концентрация в растворе падает, приближаясь к равновесной, и рост одних преципитатов происходит за счет растворения соседних, более мелких преципитатов [24-27]. Взаимодействием между преципитатами на стадии Оствальдовского созревания объясняется в литературе самоорганизация или упорядочение ансамбля преципитатов в твердых телах [16-23]. Это определяет актуальность исследования стадии Оствальдовского созревания неоднородных ансамблей

преципитатов в твердых телах и процессов их самоорганизации.

Объектом исследования В данной работе является ансамбль преципитатов бора в кремнии, созданный высокодозной имплантацией ионов бора и последующими высокотемпературными отжигами. Выбор объекта основан на том, что бор является одной из основных и самых изученных легирующих примесей в кремнии, а ионная имплантация и отжиги стандартные операции в кремниевой технологии. Кроме того, важнейшие параметры, необходимые для описания преципитации бора в кремнии, такие как равновесная растворимость бора в узлах решетки кремния (C_{sol}) и коэффициент диффузии бора известны в литературе. Другие ключевые параметры, касающиеся условий преципитации бора при имплантации, не были известны в литературе и являлись предметом структурных исследований. Наличие этих данных позволило построить количественную модель процесса.

Предметом исследования является пространственное упорядочение ансамбля преципитатов бора по глубине образца в виде слоев преципитатов, разделенных прослойками с низкой концентрацией преципитатов. Далее в тексте этот эффект будет называться расслоением ансамбля преципитатов. Ранее методом масс-спектроскопии вторичных ионов (МСВИ) было показано, что в сильно легированном бором кремнии после имплантации бора и наблюдаются последующего высокотемпературного отжига квазипериодические флуктуации полной концентрации бора [28-31]. Авторы предположили, что флуктуации связаны с образованием преципитатов бора, однако экспериментально ЭТО не было подтверждено. 0 подобных концентрационных флуктуациях в сильнолегированном кремнии в условиях горячего облучения протонами сообщалось в еще более ранней работе [32]. Позднее эти флуктуации были объяснены восходящей диффузией бора [33]. При этом считалось, что атомы бора в области флуктуаций остаются электрически активными. Поэтому первой задачей исследования было проверить, ЛИ наблюдаемые условиях имплантации связаны В

концентрационные флуктуации бора с электрически активным бором или они возникают за счет формирования преципитатов.

В 1958 году Лифшиц и Слезов [24] и отдельно Вагнер [25] разработали теорию (т.н. LSW (Lifshitz, Slyozov, Wagner), описывающую кинетику роста однородного ансамбля невзаимодействующих преципитатов в твердых телах на Оствальдовского созревания. Взаимодействие стадии между соседними преципитатами учтено позднее В предположении стационарной было концентрации в растворе между преципитатами [26,27]. Теоретические работы предсказывали, что ансамбль взаимодействующих преципитатов на стадии Оствальдовского созревания неустойчив к флуктуациям и должен расслаиваться [17,18]. Первые попытки использования численной модели Оствальдовского созревания для описания самоорганизации слоистого ансамбля преципитатов в условиях имплантации были выполнены Хайнигом и Рейсом с соавторами [19-23], однако, не увенчались в полной мере успехом (период расслоения не был воспроизведен в расчетах). Тем не менее, принципиальная возможность применения данной модели была показана. Авторы использовали приближение стационарной концентрации в растворе, и допущение о том, что средняя концентрация в растворе равна равновесной концентрации- C_{sol} [20-22]). Правомерность этих допущений вызывает сомнения. Таким образом, корректная количественная модель расслоения ансамбля преципитатов в твердых телах в литературе отсутствует. В диссертации будет показано, что модель Оствальдовского созревания применима для описания расслоения ансамбля преципитатов бора, созданного имплантацией и термообработкой. Но для этого в модели необходимо учесть эффекты, связанные с ионной имплантацией, т.е. влиянием неравновесных точечных дефектов на начальное распределение бора в растворе, на формирование преципитатов и диффузию бора.

Сложность явлений, происходящих при имплантации, обусловлена генерацией большого количества точечных дефектов и их взаимодействием, как

с примесями, так и между собой. Несмотря на то, что бор является хорошо изученной примесью в кремнии, детали его кластеризации с междоузельными атомами кремния (I), приводящей к формированию мелких борсодержащих междоузельных кластеров (в научной англоязычной литературе BIC-clusters) и преципитатов остаются неясны. Во-первых, визуализация ВІС-кластеров из-за их очень малых размеров затруднена с помощью прямых структурных методов, таких как высокоразрешающая электронная микроскопия. Поэтому до сих пор в литературе нет сведений об обнаружении *BIC* кластеров. Их формирование подтверждается косвенно на основе экспериментов с дельта-легированными сверхрешетками бора [34-38]: по виду профилей бора (стягивание) после имплантации и отжига, и уменьшении доли электрически активных атомов бора в слоях с бором [38,39] (см.§1.12). Во-вторых, число квазихимических реакций кластеризации бора и *I* при образовании *BIC*-кластеров чрезвычайно велико. На основе квантовохимических расчетов [40-44] (см. §1.12) была выдвинута гипотеза о существовании цепочек кластеризации, приводящих к повышенному содержанию, либо I, либо бора в кластерах. В первом случае цепочка кластеризации должна приводить к формированию протяженных дефектов, во втором — преципитатов бора. Однако экспериментально эта гипотеза в литературе не подтверждена. Изменить соотношение *I* и атомов бора в начальных кластерах можно путем изменения концентрации бора в узловых позициях решетки кремния перед имплантацией. И действительно, в литературе продемонстрировано уменьшение плотности {113} дефектов [34,45,46] и дислокационных петель Франка [47] (см.§1.13) в кремнии с повышением уровня предварительного легирования бором перед имплантацией. Авторы предположили, что это связано с формированием ВІС-кластеров, которые захватывают междоузельные атомы кремния, и, таким образом, препятствуют формированию протяженных дефектов. Однако доказательств формирования ВІС-кластеров, перерастающих в преципитаты бора, в этих работах не представлено.

Понимание этого вопроса актуально не только в рамках решаемой задачи о расслоении ансамбля преципитатов. Нежелательное формирование ВІСкластеров в сверхмелких p-n-переходах при имплантации низкоэнергетичных ионов бора и последующих термообработках приводит фактически к полной деактивации имплантируемого бора. Одновременно с деактивацией бора наблюдается ускорение его диффузии за счет испускания ВІС-кластерами неравновесных I, формирующих высокоподвижные пары с узловым бором $B_s I$ [48-51] (см.§1.12). Это определяет актуальность изучения процессов преципитации бора и для дальнейшего совершенствования кремниевой технологии.

Целью диссертационной работы является развитие существующих представлений о самоорганизации имплантированного бора в кремнии, приводящей к формированию слоистого по глубине ансамбля преципитатов и построение модели расслоения.

Для достижения поставленной цели в диссертации были сформулированы и решены следующие основные научные задачи:

• Экспериментально доказать, что в сильно легированном бором кремнии после высокодозной имплантации ионов бора и отжига образуется слоистый по глубине ансамбль преципитатов бора.

• Исследовать процессы кластеризации бора и точечных дефектов в виде протяженных дефектов (дислокационных петель) и преципитатов бора в зависимости от исходного уровня легирования бором и концентрации дефектов, введенных при имплантации; определить условия преципитации бора в кремнии.

• Проверить способность классической модели Оствальдовского созревания описать процесс расслоения ансамбля преципитатов бора в кремнии.

• Разработать количественную модель расслоения ансамбля преципитатов бора в кремнии на основе модели Оствальдовского созревания с

учетом физических явлений, происходящих в имплантированном слое.

Основные положения, выносимые на защиту:

• Наличие узлового бора в Si с пороговой концентрацией $C_{Bo}=2.5 \times 10^{20}$ см⁻³, значительно превышающей его равновесную растворимость C_{sol} , инициирует процесс преципитации бора и пространственное расслоение ансамбля преципитатов в условиях имплантации бора и последующего отжига. Часть междоузельных атомов кремния, не участвующая в преципитатации бора, кластеризуется независимо в виде протяженных дефектов.

• При C_{Bo} ниже пороговой, но выше C_{sol} , в имплантированном слое реализуются два конкурирующих процесса кластеризации междоузельных атомов кремния (*I*) и подвижного узлового бора в виде B_sI , обеспечивающие два основных канала деактивации бора в виде преципитатов или дислокационных петель Франка междоузельного типа, которые определяются соотношением C_{Bo} и локальной концентрации междоузельных атомов кремния C_I : при $C_I >> C_{Bo}$ формируются петли Франка, а при $C_I \leq C_{Bo}$ — преципитаты.

Модель Оствальдовского созревания описывает пространственное расслоение ансамбля преципитатов бора в условиях имплантации и отжига. Для ЭТОГО необходимо учесть влияние неравновесных точечных дефектов. обусловливающих неоднородное бора, распределение узлового последовательное зарождение преципитатов от краев имплантированного слоя к центру и ускоренную преципитацией диффузию узлового бора.

Научная новизна работы:

• Показано, что узловой бор с пороговой концентрацией $C_{Bo}=2.5 \times 10^{20} \text{ сm}^{-3}$, значительно превышающей равновесную растворимость бора при используемых температурах отжига приводит к формированию неоднородного, слоистого по глубине, ансамбля очень мелких преципитатов бора с размером 3-8 нм в имплантированных бором и отожженных слоях кремния.

Установлен критерий, разделяющий процессы формирования протяженных дефектов (дислокационных петель) и преципитатов бора как два конкурирующих канала деактивации бора в условиях ионной имплантации и отжига, который определяется соотношением концентрации неравновесного узлового бора C_{Bo} и локальной концентрации междоузельных атомов кремния C_I , введенных имплантацией. При $C_I >> C_{Bo}$, формируются дислокационные петли Франка междоузельного типа, а при $C_I \leq C_{Bo}$ -преципитаты бора.

• При рассмотрении процесса преципитации бора в условиях ионной имплантации на основе численного моделирования процесса Оствальдовского созревания учтено влияние неравновесных точечных дефектов на начальное распределение бора в растворе, на формирование преципитатов и на диффузию бора.

Научная значимость работы состоит в том, ЧТО решена задача о самоорганизации слоистого ансамбля преципитатов для частного случая кремнии. Разработана имплантации бора В количественная модель, описывающая расслоение ансамбля преципитатов бора в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Для других систем преципитатов в твердых телах подобных моделей не существует: они либо качественные, либо не соответствуют экспериментальным данным. Созданная модель перспективна для обобщения на другие системы преципитатов, где преципитация и диффузионный перенос между преципитатами можно описать в тех же терминах коэффициента диффузии примеси, равновесной растворимости примеси в матрице и поверхностной энергии границы раздела преципитата с окружающей матрицей.

Практическая ценность диссертации:

• Определены условия формирования протяженных дефектов и преципитатов бора в одной из распространенных систем в кремниевой

технологии (имплантация ионов бора в кремний и отжиг), которые отвечают за процесс деактивации примеси, и которые могут быть использованы для оптимизации процессов создания полупроводниковых приборов.

• Создана численная модель, которая позволяет прогнозировать эволюцию ансамбля преципитатов бора. Найденные закономерности преципитации бора в условиях ионной имплантации закладывают основы для управления расслоением ансамбля преципитатов.

Апробация работы: Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на 7-ми российских и международных научных конференциях:

International Autumn School on "Microscopy of Tomorrow's Industrial Materials" (Berlin, Germany, 2005); Международная научно-техническая школаконференция «Молодые ученые – науке, технологиям и профессиональному образованию в электронике» - « МОЛОДЫЕ УЧЕНЫЕ – 2006» (Москва, 2006); VIII Российская конференция по физике полупроводников 2007" "ПОЛУПРОВОДНИКИ (Екатеринбург, 2007); V Международная конференция и IV школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе "КРЕМНИЙ-2008" (Черноголовка, 2008); 25th International Conference on Defects in Semiconductors «ICDS-25» (St.Petersburg, Russia, 2009); IX Российская конференция по физике полупроводников "Полупроводники-2009" (Новосибирск-Томск, 2009); XXIII Российская микроскопии "РКЭМ-2010" конференция по электронной (Черноголовка, 2010).

Основные результаты диссертации опубликованы в 4-х статьях:

1. Е.Г. Тишковский, В.И. Ободников, А.А. Таскин, К.В. Феклистов, В.Г. Серяпин. «Перераспределение атомов фосфора, имплантированных в сильно легированный бором кремний.» ФТП, 2000, том 34, вып. 6, стр. 655-659.

2. Е.Г.Тишковский, В.И.Ободников, К.В.Феклистов, Б.А.Зайцев, А.А.Таскин, В.Г.Серяпин. «Перераспределение атомов примесей при термообработках в сильно легированном бором кремнии, облученном ионами фосфора». Известия Высших Учебных Заведений ФИЗИКА (2000), т.43, N11, стр.241-245.

3. Konstantin V. Feklistov, Ludmila I. Fedina. «Boron nonuniform precipitation in Si at the Ostwald ripening stage». Physica B 404 (2009) 4641–4644

4. К.В. Феклистов, Л.И. Федина, А.Г. Черков. «Преципитация бора в Si при высокодозной имплантации». ФТП 2010 г. том 44, вып. 3, стр 302-305.

Структуру диссертации составляют введение, шесть глав, заключение и список литературы.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, указана их научная новизна и практическая ценность, дана краткая аннотация полученных результатов по главам диссертации.

Первая глава носит обзорный характер. В ней сделан обзор различных систем, в которых наблюдаются слоистые ансамбли преципитатов, включая концентрационные флуктуации примесей, возникающие в условиях ионной Подробно рассмотрены работы, имплантации. В которых условиях В высокодозной имплантации бора в сильнолегированный бором кремний наблюдаются квазипериодические флуктуации полной концентрации бора [28-31], которые авторы связали с преципитацией бора, однако, не представили экспериментальных доказательств. Эти концентрационные флуктуации далее будут сопоставлены с результатами численного моделирования расслоения ансамбля преципитатов бора стадии Оствальдовского на созревания, представленными в диссертации. Рассмотрена теоретическая работа Лифшица и Слезова [24], в которой развита модель Оствальдовского созревания однородного в пространстве ансамбля невзаимодействующих преципитатов в Затем рассмотрены работы, описывающие твердых растворах. стадию

Оствальдовского созревания ансамбля взаимодействующих преципитатов [26,27]. Особое внимание уделено работам Хайнига и Рейса [19-23], в которых авторы построили модель, описывающую расслоение неоднородного ансамбля взаимодействующих преципитатов. Проанализированы недостатки модели Хайнига и Рейса, которые ставят под сомнение принципиальную возможность описать расслоение в рамках модели Оствальдовского созревания. Сформулированы задачи, которые необходимо решить для построения корректной модели расслоения на стадии Оствальдовского созревания.

Вторая часть главы 1 посвящена анализу точечных и протяженных дефектов в кремнии, созданных имплантацией и термообработками. Показана эволюция дефектов от точечных дефектов к мелким кластерам междоузельных атомов и протяженным {113}-дефектам, дислокационным петлям. Рассмотрено влияние примеси бора, присутствующей в узловых позициях до имплантации, процессы формирования протяженных дефектов. Лалее на описаны квазихимические реакции с участием атомов бора: реакция Уоткинса и кластеризация атомов бора с междоузельными атомами кремния, приводящие к образованию борсодержащих междоузельных кластеров (BIC). Приведен обзор по диффузии бора в кремнии, концентрационной зависимости коэффициента диффузии бора, переходной ускоренной диффузии бора за счет формирования высокоподвижных пар атомов бора с междоузельными атомами кремния. Сформулированы задачи, решение которых необходимо для установления механизма расслоения ансамбля преципитатов бора в кремнии.

Во второй главе описаны методы, используемые в диссертации. Анализ структурных дефектов и преципитатов бора, введенных в кремний с различным содержанием узлового бора C_{Bo} -0, $(0.8 \div 2.5) \times 10^{20}$ см⁻³ при имплантации ионов бора с дозой $1 \times 10^{15} \div 2 \times 10^{16}$ см⁻² и отжиге при T=900 $\div 1070^{\circ}$ С проведен с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), включая высокоразрешающую электронную микроскопию (ВРЭМ). Распределения атомов бора в электрически активных узловых положениях

методом Холла в сочетании с послойным стравливанием. получены CrystalTRIM Коммерческая программа В составе пакета ISE TCAD использована для расчета общего количества точечных дефектов, генерированных и запасенных при имплантации. Численное моделирование эволюции ансамбля преципитатов бора и его концентрации в растворе на Оствальдовского созревания основе модели выполнялось разностными методами на пространственно-временной сетке с использованием расчетного компьютерного кластера Xeon16.

В третьей главе представлены результаты по анализу пространственного распределения концентрации электрически активного бора в образцах с исходным содержанием узлового бора в кремнии с концентрацией 2.5х10²⁰ см⁻³ после высокодозной 1x10¹⁶ см⁻² имплантации ионов бора и последующего высокотемпературного отжига при T=900°C, где возникают квазипериодические флуктуации полной концентрации бора, a также в контрольных имплантированных образцах без предварительного введения узлового бора, где формируются только дислокационные петли Франка. Показано, что в образцах с флуктуациями полной концентрации бора устанавливается концентрация бора в узлах $C_{Rs} = 1.3 \cdot 10^{20}$ CM^{-3} . значительно меньше амплитуды флуктуаций (4÷10)х10²⁰см⁻³, что подтверждает деактивацию бора за счет преципитации.

В четвертой главе методами ПЭМ и ВРЭМ исследованы закономерности формирования преципитатов бора и протяженных дефектов при имплантации бора в Si. Установлено расслоение ансамбля преципитатов бора. Определены параметры ансамбля преципитатов. Сделаны оценки концентрации междоузельных атомов, запасенных после имплантации и термообработки в дислокационных петлях. На основе этих данных сконструирован профиль распределения собственных междоузельных атомов в имплантированных образцах. Показано, что в зависимости от соотношения концентрации бора в узловых позициях до имплантации C_{Bo} и локальной концентрации собственных междоузельных атомов кремния C_{I} , введенных имплантацией, реализуется один из двух, конкурирующих механизмов кластеризации собственных I и узлового бора, приводящих к формированию либо протяженных дефектов (дислокационных петель Франка междоузельного типа), либо преципитатов бора. Показано, что при достижении порогового значения $C_{Bo}=2.5 \times 10^{20}$ см⁻³ преципитаты бора формируются по всей глубине имплантированного слоя независимо от соотношения C_1 и C_{Bo} .

B пятой главе рассмотрено применение классической модели Оствальдовского созревания для системы хаотически расположенных в 3D пространстве преципитатов, выполняющих роль локальных источников/стоков, в которой для учета взаимодействия преципитатов впервые применено приближение нестационарной диффузии примеси в растворе. При нахождении скорости роста преципитата, в качестве второго граничного условия принята концентрация в растворе в ближайшей окрестности преципитата, а не на бесконечном удалении, как в представленных в литературе моделях. Эти два уточнения позволяют непосредственным образом учесть взаимодействие между преципитатами и его влияние на скорость роста преципитата в произвольном окружении другими преципитатами из ансамбля. Корректность данной модели проверена в сопоставлении с аналитическим решением Лифшица-Слезова (LSW) для однородного ансамбля преципитатов. Показано, что расслоения ансамбля преципитатов бора, созданного имплантацией, в рамках классической модели Оствальдовского созревания не происходит.

B шестой главе представлены результаты применения модели Оствальдовского созревания для описания расслоения ансамбля преципитатов бора в условиях ионной имплантации. Показано, что введение в модель трех дополнений, учитывающих влияние неравновесных точечных дефектов на начальное состояние системы, преципитацию и диффузию атомов бора позволяет воспроизвести эффект расслоения ансамбля преципитатов бора с моделирования. Первое помошью численного дополнение: начальное распределение узлового бора в растворе определяется взаимодействием

узлового бора с собственными междоузельными атомами кремния (реакцией Уоткинса), которая обеспечивает вытеснение атомов бора из узлов. Второе дополнение: преципитаты бора в кремнии формируются не одновременно по глубине образца, а последовательно, с краев имплантированного слоя к центру (Rp), с задержкой по времени, обусловленной высвобождением междоузельных атомов кремния из прекурсоров преципитатов (ВІС-кластеров). Это дополнение базируется на литературных данных об экспоненциально спадающей с характерным временем τ временной зависимости отжига *BIC*-кластеров. Третье дополнение: диффузия бора ускоряется в условиях интенсивного роста преципитатов за счет испускания ими междоузельных атомов кремния, которые формируют высокоподвижные пары с узловым бором [48-51]. Предложен механизм расслоения в рамках модели Оствальдовского созревания. С помощью дополнительного моделирования раскрыта роль каждого из дополнений и показана необходимость всех трех дополнений для описания расслоения. Проведены сопоставления результатов моделирования с экспериментально параметрами ансамбля преципитатов, установленными такими как концентрация и размер преципитатов, профиль полной концентрации бора и концентрация бора в растворе, и отмечено их хорошее соответствие друг другу. Сделан вывод о применимости разработанной модели для описания расслоения ансамбля преципитатов бора в кремнии, созданного с помощью имплантации и термообработки.

В заключении перечислены основные результаты и выводы диссертации, указывается личный вклад автора в выполненную работу и принесены благодарности всем участникам работы.

Объем диссертации составляет 195 страниц, включая 29 рисунков и 3 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 149 наименований.

Глава 1. Обзор литературы

В данной главе сначала представлен исторический экскурс к решаемой задаче пространственного упорядочения ансамбля преципитатов и сделан обзор различных систем, в которых наблюдается этот эффект. Далее представлена фундаментальная теоретическая работа Лифшица и Слезова, в которой развита модель Оствальдовского созревания однородного в пространстве ансамбля преципитатов в твердых растворах. Она изложена довольно подробно, поскольку на основе ее будет развита модель в данной работе. Затем представлены работы, в которых были предприняты попытки применить модель Оствальдовского созревания для пространственно неоднородного ансамбля преципитатов. Проанализированы недостатки этих моделей и на их основе сформулированы задачи настоящего исследования, направленные на построение модели расслоения. Вторая часть главы посвящена точечным и протяженным дефектам решетки кремния, созданным имплантацией и термообработкой. Обзор сделан по тем разделам, которые будут использоваться при построении модели формирования слоистого распределения примеси. В частности, показана эволюция дефектов, запасенных после имплантации, от точечных к мелким кластерам и далее до протяженных {113} дефектов и дислокационных петель. Описано влияние примеси бора, присутствующей в узловых позициях до имплантации, на процессы формирования вышеупомянутых кластеров и протяженных дефектов. Представлен краткий обзор по диффузии бора в кремнии, концентрационной зависимости коэффициента диффузии бора, переходной ускоренной диффузии бора за счет формирования высокоподвижных пар бора с междоузельными атомами кремния. Сформулированы задачи для исследования, посвященные, во-первых, влиянию дефектов имплантации на формирование преципитатов, и, во-вторых, развитию модели Оствальдовского созревания, направленной на описание расслоения ансамбля преципитатов с учетом установленного влияния точечных

дефектов имплантации.

§1.1 Неустойчивости в химически реагирующих системах. Образование пространственно неоднородных структур слаборастворимых солей в растворах. Эффект Лизеганга.

Первые примеры формирования пространственно неоднородных распределений преципитатов примесей наблюдались в жидких растворах химически реагирующих веществ. Впервые данный эффект наблюдал Лизеганг [52]. На рис.1.1 изображены его фотография и фото первой страницы его статьи [53]. Обнаруженный им эффект заключался в следующем. В начальный момент времени в длинной и узкой трубке, например в пробирке, граничат растворы нитрата серебра (AgNO₃) и дихромат калия ($K_2Cr_2O_7$). По мере того, как растворы диффундируют друг в друга, ионы образуют соль, которая выпадает из раствора в виде преципитатов. Эффект заключается в том, что распределение преципитатов не однородно вдоль пробирки, а образует зоны с преципитатами, т.н. зоны Лизеганга, разделенные "чистыми" зонами - прослойками между ними. А если изменить геометрию эксперимента и "капнуть" один раствор на поверхность другого, например, в центре чашки Петри, то будут наблюдаться т.н. кольца Лизеганга. Эффект наблюдается и в других растворах, содержащих дополняющие друг друга ионы, например, Ag^+ и $Cr_2O_7^{-2}$ или Pb^+ и I⁻ и многих других (см. обзор Стерна [54]). Растворы могут быть как водные, так и более вязкие с добавлением геля, чтобы предотвратить конвекцию. Кроме того, в погруженном в гель ансамбле металлических наночастиц в углеводородных оболочках, придающих им положительный и отрицательный заряд, так же демонстируется эффект Лизеганга [4]. Типичная иллюстрация эффекта, представлена на рис.1.2 [53].



Рис.1.1 Лизеганг и его первая работа. Фото с сайта [53].



Рис.1.2 Пример формирования колец Лизеганга из раствора AgNO₃ и K₂Cr₂O₇ в геле. Фото с сайта [53].

Первая теоретическая модель эффекта Лизеганга была предложена Оствальдом (Ostwald) [55]. Согласно его модели расслоение происходит следующим образом. Идет диффузия реагента "А" в область реагента "В". Там, где продукт К=a^{nA}*b^{nB} (где а и b концентрации соответствующих реагентов) достигает своего критического пересыщенного значения K_c, происходит преципитация вещества A_{nA}B_{nB}. При этом концентрация реагентов падает, продукт К спадает до нуля и далее не меняется, а в окрестности раствор обедняется. Следующая зона преципитации образуется, когда фронт диффузии реагентов достигает необедненной области, где снова К>К_с. В данной модели предполагается, что преципитация происходит только в слоях, где пересыщение К достигает своего критического значения К_с. Познакомиться с этими и некоторыми другими деталями первой модели Оствальда можно в обзоре Стерна [54] и в работе Прагера [56], который реализовал математическую модель на основе модели Оствальда. Позднее было экспериментально доказано, что преципитаты формируются не только в зонах с пересыщением по концентрации реагентов выше критической, а сначала формируются во всем пространстве, и лишь на более поздней стадии роста формируются разделенные слои преципитатов (см. ссылки к работе [57]). Кроме того, экспериментально наблюдались нарушения пространственной симметрии при формировании преципитатов в исходно однородных системах, т.е. растворах без начального пространственного разделения реагентов и, соответственно, без градиентов концентрации [58]. Физические модели, применяемые для описания данного эффекта, на наборе уравнений диффузии реагентов, базируются для дополненных членами, ответственными за сток реагентов в преципитаты, т.н. система уравнений реакции и диффузии для каждого компонента [57-60]. Ключевым вопросом в таких моделях является правильно сформулированный реакционный член. В большинстве работ проводится анализ стабильности, который показывает, что сформулированные системы уравнений нестабильны, неустойчивы к флуктуациям концентрации и должны приводить к слоистым распределениям преципитатов. Работ, посвященных моделированию эффекта Лизеганга в жидких растворах, в литературе очень много (см. ссылки на сайте [53]). В целом они хорошо описывают такие закономерности расслоения, как меняющееся по геометрической проекции расстояние между слоями, ширину слоев и другие особенности [53,60].

Модель Оствальдовского созревания для ансамбля преципитатов

претерпела значительные изменения со времен ее первого издания, и, особенно твердых телах. приобрела другой физический смысл. Оствальд В сформулировал свою модель как зародышеобразование преципитатов в выделенных позициях — слоях с высоким пересыщением по концентрации В реагентов. настоящее время пол Оствальдовским созреванием подразумевается поздняя стадия развития ансамбля преципитатов в условиях спада пересыщения, когда рост одних преципитатов происходит за счет растворения других. Подробнее процесс Оствальдовского созревания будет рассмотрен дальше в §1.4,1.5. На рис.1.3 представлено фото Оствальда и первой страницы его статьи [53].



Рис.1.3 Оствальд и его работа. Фото с сайта [53].

§1.2 Примеры пространственного упорядочения ансамблей преципитатов в различных физических системах.

В данном параграфе приведены примеры из разных областей материаловедения, где в разных системах наблюдается эффект самоорганизации преципитатов и, особенно, их упорядочения в слои. Так, в рамках научнотехнической задачи, посвященной радиационной стойкости стенок ядерных реакторов, обнаружен эффект радиационного разпухания металлов и сплавов. В результате такого разпухания ухудшается прочность металлов. Причиной распухания является формирование и рост вакансионных пор-пустот и пузырей в радиационно облучаемом металле. Эффект наблюдается в разных металлах при повышенных температурах в условиях нейтронного облучения или облучения ионами различных примесей с высокой энергией (см. обзор [6]). Эванс [5] впервые обнаружил формирование трехмерной упорядоченной решетки пузырей в молибдене при облучении ионами азота с высокой энергией дозой. На рис.1.4,а представлена микрофотография из работы [5], И иллюстрирующая объемно-центрированную решетку пузырей. Позднее эффект трехмерного упорядочения вакансионных пустот был обнаружен в ряде других металлов и сталей при облучении инертными газами и нейтронами (см. обзор [6]). Эффект упорядочения пор в трехмерную структуру также объясняется в диффузионного взаимодействия между пустотами рамках на стадии Оствальдовского созревания [16]. На рис.1.4, в приводится другой пример формирования неоднородного пространственного распределения вакансионных пор в легированном никеле при облучении нейтронами (см. рис.63 на стр.13 и ссылку на Brimhall et.al. во II части обзора [6]).



Рис.1.4 а) Упорядочение в 3D решетку вакансионных пор в металле [5]. b) Формирование неоднородного пространственного распределения вакансионных пор в металле [6].

Самоорганизация ансамбля преципитатов в слои наблюдалась и для преципитатов различных примесей в твердых телах. Ансамбли металлических преципитатов в кварце создаются и исследуются с целью создания нелинейных формирование оптических сред. При ЭТОМ слоистых распределений преципитатов в процессе термообработок в кварце наблюдались ЛЛЯ осажденного эрбия [7], имплантированного неодимия [8], меди [9], кобальта [10] и восстановленного серебра [11]. Рис.1.5,а, в иллюстрирует формирование двух слоев преципитатов эрбия в кварце (рис.1.5,b) и соответствующее им формирование двух максимумов на профиле распределения эрбия по глубине образца (рис.1.5,а) из работы [7]. В этой работе сначала было выполнено осаждение захороненного на глубине примерно 750 нм (x=0 нм на рис.1.5,a) слоя шириной 25 нм, содержащего 0.4 атомных % эрбия. Затем в результате высокотемпературного прогрева сформировался длительного слоистый ансамбль преципитатов (рис.1.5,a,b). На рис.1.5,с иллюстрируется эксперимент из работы [11], близкий по своей постановке к эксперименту Лизеганга (см. рис.1.2), только в твердом теле. Сначала в кварце было создано однородное на всю глубину распределение серебра в виде комплексов Ag₂O. Затем образец подвергался длительной термообработке при повышенной температуре в атмосфере водорода. По мере того, как водород диффундирует с поверхности в серебро ИЗ комплексов Ад₂О, объем И восстанавливает происходит преципитатов серебра не однородное в объеме, а в виде зон формирование Лизеганга (рис.1.5,с).



Рис.1.5. a,b) — Слоистое распределение преципитатов эрбия в кварце [7]. c) — Формирование зон Лизеганга для преципитатов серебра в кварце [11].

Целый примесей. имплантированных кремний, ряд В также демонстрирует формирование слоистых распределений преципитатов В процессе термообработок. Известная в микроэлектронике задача получения захороненных слоев SiO₂ в кремнии (BOX — Buried OXide) решена с помощью т.н. SIMOX (Separation by IMplantation of OXigen) процесса, в который входит большой дозой $D \sim 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ имплантация кислорода с ИОНОВ И высокотемпературный (T~1400°C) прогрев. Для получения более узких по толщине захороненных слоев пробовали применить более низкие дозы имплантации (D~10¹⁷см⁻²). При этом обнаружили, что в некоторых режимах (при более низких температурах T~1000°C) вместо ожидаемого более узкого сплошного слоя SiO_2 формировалось два слоя SiO_2 или несколько несплошных слоев с преципитатами, разделенными пустыми прослойками [12]. При этом, в аналогичных режимах, на профилях кислорода в кремнии наблюдается два максимума, очевидно соответствующих двум слоям с преципитатами [13,14]. На профилях селена, имплантированного в кремний при больших дозах, в процессе термообработок также появляются два максимума, по-видимому, связанные с преципитацией селена [15]. Формирование двух максимумов на профилях кислорода [14] и селена [15] проиллюстрировано на рис.1.6,а и b, соответственно.



Рис.1.6 Формирование двух максимумов на профилях кислорода — а) и селена — b) в результате высокодозной имплантации и высокотемпературных термообработок из работ [14] и [15], соответственно.

§1.3 Формирование квазипериодических распределений бора, имплантированного в кремний с высокой исходной концентрацией бора в узловых позициях.

Наиболее ранней работой в которой наблюдались флуктуации концентрации бора в условиях ионной имплантации является [32]. В условиях

горячего облучения протонами при температуре 700°С было показано, что на исходно однородном распределении узлового бора формируются максимумы по бокам ОТ имплантированного слоя. В работах [33] проводится моделирование этого эффекта в модели т. н. восходящей диффузии бора в парах с точечными дефектами, высокоподвижных генерируемыми имплантацией. При температуре облучения равновесная растворимость $C_{sol} = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [60,61], составляет a флуктуации концентрации бора. наблюдаемые в работе [32], составляют около C_{Bo}=5x10¹⁷см⁻³, значительно меньше растворимости бора. Поэтому вывод авторов [32,33] о том, что в имплантации наблюдаются флуктуации ионной **VСЛОВИЯХ** электрически активного бора выглядит обоснованным.

Эффект формирования пяти квазипериодических максимумов на профилях полной концентрации бора обнаружили Мясников, Тишковский и Ободников с соавторами и исследовали в серии работ [28-31]. Поскольку на этом примере будет построена физическая модель процесса пространственного расслоения ансамбля преципитатов в твердом теле, рассмотрим эффект более подробно. Рис.1.7 из работы [28] иллюстрирует суть эффекта. Начальное состояние приведено на рис.1.7,а: в кремний с высокой исходной однородной концентрацией бора в узловых позициях C_{Bo}=2.5x10²⁰см⁻³ (содержание изотопов ${}^{10}B$: ${}^{11}B = 1$:4) была проведена имплантация ионов бора десятого изотопа ${}^{10}B^+$ с энергией E=180keV и дозой D= 1×10^{16} см⁻³ при комнатной температуре. Затем образец прогревался при температуре T=900°C в течение 1 часа в инертной N₂. В атмосфере результате, диффузионного вместо уширения имплантированного профиля, как ожидалось, наблюдается формирование пяти максимумов на профилях концентрации обоих изотопов бора, как показано на рис.1.7, b. Максимумы разделены минимумами с обедненным содержанием бора эффект между ними. В менее явной форме формирования двух слаборазделенных максимумов на профиле бора в близких условиях наблюдал Хофкер и др. [63].



Рис.1.7 Иллюстрация эффекта формирования пяти максимумов на профилях бора из работы [28]. а) — начальное состояние системы, созданное исходным легированием и имплантацией ионов ${}^{10}B^+$. b) — Распределение бора после термообработки при T=900°C. Кривые 1 и 2 соответствуют профилям изотопов ${}^{10}B$ и ${}^{11}B$, соответственно.

В дальнейших работах авторы экспериментально исследовали характерные особенности формирования разного количества максимумов с разной амплитудой и в разных позициях в зависимости от условий предварительного легирования [31], энергии имплантации [29], температуры и времени термообработок [29,30]. В работе [29] показано, что подобные пять максимумов формируются и при имплантации ионов с более высокой энергией (E=400keV) при прочих равных условиях с [28]. В обоих случаях пять максимумов формируются в имплантированном слое с явной симметричностью относительно среднего проецированного пробега ионов. Кроме того, в работе [29] исследован температурный диапазон формирования максимумов. Показано, что явные максимумы формируются, начиная с температуры T=900°С. С повышением температуры амплитуды максимумов сначала растут, а их позиции

не меняются. При достижении температуры T=1150°C максимумы не формируются, и происходит диффузия бора в объем. В работе [31] показано, что раздельные максимумы на профиле бора начинают формироваться только тогда, когда уровень исходного легирования начинает превышать равновесную растворимость атомов бора в узлах при дальнейших термообработках. В работе [30] сформированная при T=900°C структура из пяти максимумов была подвергнута дальнейшим термообработкам, с целью показать кинетику роста максимумов. Амплитуды максимумов растут со временем, а разделяющие их минимумы углубляются. При этом показано, что временная зависимость роста максимумов соответстует стадии Оствальдовского созревания.

Экспериментальные работ [28-31] данные использованы ЛЛЯ сопоставления с экспериментальными данными Просвечивающей Электронной Микроскопии (ПЭМ) в главе 4 и результатами моделирования в главе 6. В этих работах, однако, основным инструментом являлась Масс-Спектроскопия Вторичных Ионов (МСВИ), которая позволяет получить лишь профиль полной концентрации бора. При этом отсутствовали сведения о том, в каком состоянии находятся атомы бора в позициях максимумов: электрически активном (в узлах решетки как в [32]) или электрически неактивном (в междоузельных позициях, мелких кластерах или преципитатах). По формированию максимумов на профилях бора авторы сделали предположение о преципитации бора. Однако доказательств существования преципитатов в данной системе не было Поэтому глава 3 диссертации представлено. посвящена измерениями активной 4 электрически компоненты бора, a глава электронномикроскопическими исследованиями с целью доказать существование формирование преципитатов бора И ИХ слоистых пространственных распределений. Экспериментальные результаты работ [28-31] использованы для сопоставления с данными Просвечивающей Электронной Микроскопии (ПЭМ) в главе 4 и результатами моделирования в главе 6.

Причину формирования нескольких максимумов в распределении

[29,31] концентрации бора авторы работ объясняют, во-первых, пространственно разнесенными квазихимическими реакциями точечных дефектов, и, во-вторых, процессами кластеризации бора. В области Rp происходит кластеризация имплантированных атомов бора, находящихся здесь с наибольшей концентрацией. Поэтому преципитаты здесь получают более выгодные условия для роста. В результате формируется центральный максимум. В позициях крайних боковых максимумов происходит кластеризация атомов бора, вытесненных из узловых позиций собственными междоузельными атомами кремния (т.н. реакция Уоткинса см. §1.11 ниже), созданными имплантацией и диффундирующими из центральной области максимума имплантации. В процессе роста центрального и боковых максимумов обедняются соседние с ними области. И если центральный и боковые максимумы разнесены достаточно далеко так, чтобы области обеднения не перекрывались, то между ними могут формироваться промежуточные объясняет максимумы. Однако, эта качественная картина не экспериментальных наблюдений формирования структур 2 ИЛИ 4 ИЗ максимумов, когда в центре формируется минимум. Поэтому требуется дальнейшее развитие модели, и построение численной модели, позволяющей описывать расслоение в количественной форме. Этой задаче посвящены главы 5 6 диссертации. Для построения количественной модели необходимо И прояснить, на какой стадии происходит расслоение. Если расслоение происходит на самых первых стадиях кластеризации атомов бора, то задачу необходимо решать в терминах квазихимических реакций последовательного присоединения атомов бора к кластерам. Для этого необходимо знание начального распределения точечных дефектов и всех квазихимических реакций в процессе кластеризации точечных дефектов и атомов бора. В качестве первой предположить, что слоистость в версии можно распределении бора формируется на этих первых стадиях кластеризации и является следствием расслоения концентрации точечных дефектов за счет процессов их диффузии и

Экспериментально кластеризации. подтвердить ЭТО предположение современными доступными средствами электронной микроскопии черезвычайно трудно. А построение модели невозможно, поскольку достоверно неизвестны доминирующие квазихимические реакции кластеризации (см. §1.12 скорости. Альтернативным вариантом представляется, что ниже) и их преципитаты без особенностей, формируются начальные слоистых В соответствии с начальным распределением имплантированного бора. А расслоение происходит на более поздней стадии роста преципитатов — Оствальдовского созревания (см. §1.4 ниже), за счет конкурирующего роста/растворения преципитатов. Дефекты имплантации в этом случае создают начальные условия для зародышеобразования и задают область и кинетику формирования начальных зародышей преципитатов из бор-междоузельных кластеров. Т.е. альтернативным механизмом является расслоение на стадии Оствальдовского созревания. Наш выбор одного из этих двух механизмов расслоения основан на том, что в литературе эффекты упорядочения преципитатов объясняются ростом преципитатов на стадии Оствальдовского созревания [16-23]. Кроме того, в работе [31] было установлено, что кинетика накопления атомов бора в максимумы и уход примеси из минимумов описывается логарифмической зависимостью от времени. Там же показано, что эта зависимость соответствует теории Лифшица-Слезова [24] для стадии Оствальдовского созревания. Это определило выбор в пользу расслоения на более поздней стадии роста преципитатов. Задача подтвердить этот выбор решена экспериментально в гл. 4 и с помощью моделирования в гл. 6 диссертации. Между тем, Лифшиц и Слезов разработали свою теорию для однородного в пространстве ансамбля невзаимодействующих друг с другом преципитатов. В случае имплантации, формируется неоднородный ансамбль взаимодействующих преципитатов. В гл. 5 решена задача о применении теории Лифшица и Слезова для неоднородного ансамбля взаимодействующих преципитатов и показано, приводит ли теория к расслоению. В следующем

параграфе теория Лифшица и Слезова [24] рассмотрена более подробно. Сокращенный обзор постановки физико-математической задачи, и основные результаты теории, которые приводятся в следующем параграфе, можно так же посмотреть в [18,24].

§1.4 Теория Лифшица-Слезова эволюции однородного ансамбля преципитатов в слабо пересыщенном твердом растворе на стадии Оствальдовского созревания.

Как известно, преципитация примеси проходит следующие стадии. Сначала происходит зародышеобразование преципитатов в условиях высокого пересыщения концентрации примеси в растворе. Затем наступает стадия роста всех зародившихся преципитатов за счет поглощения примеси из раствора. Концентрация растворенной примеси при этом спадает практически до равновесного значения растворимости примеси. После чего наступает стадия роста ансамбля преципитатов — Оствальдовское созревание. На стадии Оствальдовского созревания в условиях невысокого пересыщения концентрации примеси в растворе происходит рост одних преципитатов за счет растворения других. Такое взаимодействие преципитатов определяет кинетику роста преципитатов, поэтому важно развить точную физическую модель процесса. Теория Лифшица и Слезова, изложенная ниже, описывает эволюцию ансамбля преципитатов на стадии Оствальдовского созревания.

Рассмотрим в трехмерном пространстве ансамбль преципитатов. Полный объем, занимаемый фазой преципитатов, мал, т.е. преципитаты расположены достаточно поодаль друг от друга. Их можно рассматривать точечными, поскольку их размеры много меньше расстояния между ними. Ансамбль характеризуется функцией распределения преципитатов по размерам f(t,R), зависящей от времени (t) и радиуса сферического преципитата (R). Через функцию распределения можно выразить концентрацию преципитатов как:

$$C_{prec}(t) = \int_{0}^{\infty} f(t,R) dR$$
(1.1)

Концентрация атомов примеси, запасенных в преципитатах, выражается как:

$$C_b \cdot \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty R^3 f(t,R) dR \tag{1.2}$$

где C_b — концентрация атомов бора в фазе преципитата.

Вторая характерная величина в системе: средняя концентрация атомов примеси в растворе $\langle C(t) \rangle$ или ее пересыщение над равновесной растворимостью $\langle C(t) \rangle$ - C_{sol} .

Закон сохранения вещества дает первое уравнение, согласно которому пересыщение и концентрация примеси в преципитатах в сумме не меняются и равны начальному пересыщению до формирования преципитатов *M*₀:

$$\langle C \rangle - C_{sol} + C_b \cdot \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty R^3 f(t, R) dR = const = M_0 = \langle C(t=0) \rangle - C_{sol}$$
(1.3)

Вторым уравнением для функции распределения преципитатов по размерам f(t,R) является уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial f(t,R)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{dR}{dt} f(t,R) \right) = 0$$
(1.4)

здесь $f(t,R)\frac{dR}{dt}$ - поток в пространстве размеров преципитатов.

Скорость роста преципитатов $\frac{dR}{dt}$ в (1.4) находится в диффузионном приближении как поток атомов (*j*) из раствора на поверхность преципитата площадью (*S*):

$$\frac{dm}{dt} = S \cdot j|_{r=R} = 4\pi R^2 \cdot D \frac{dC(r)}{dr}|_{r=R}$$
(1.5)

Здесь поток атомов на поверхность (*j*) задается через коэффициент диффузии атомов (*D*) и градиент концентрации атомов в растворе на поверхности преципитата (r=R).

m — количество атомов в преципитате, связано с радиусом сферического преципитата (R) концентрацию бора в фазе преципитатов (C_b) как:

$$m = \frac{4}{3}\pi R^3 C_b \tag{1.6}$$

Скорость роста преципитатов находилась в [24] в приближении точечных невзаимодействующих преципитатов, расположенных на больших расстояниях друг от друга). В этом случае скорость роста выражалась для одного изолированного преципитата в растворе. Для этого рассмотрено стационарное решение задачи диффузии в сферических координатах:

$$0 = \frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C = D \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right)$$
(1.7)

Второе граничное условие на бесконечности от преципитата: концентрация равна средней концентрации в растворе. Из-за этого граничного условия преципитаты в теории Лифщица и Слезова являются невзаимодействующими:

$$C|_{r=\infty} = \langle C \rangle \tag{1.8}$$

Первое граничное условие на поверхности преципитата: концентрация в растворе на поверхности преципитата задается соотношением Гиббса-Томсона:

$$C|_{r=R} = C_R = C_{sol} \times \exp\left(\frac{2E}{k_B T \cdot C_b \cdot R}\right) \approx C_{sol} \times \left(1 + \frac{2E}{k_B T \cdot C_b \cdot R}\right)$$
(1.9)

где R — радиус преципитата или величина, обратная кривизне поверхности границы раздела между преципитатом и твердым раствором. C_{sol} — концентрация примеси в растворе возле плоской границы раздела с фазой преципитата (если радиус кривизны R бесконечно большой). В качестве C_{sol} использовалась равновесная концентрация примеси в растворе, зависящая от температуры термообработки T (равновесная растворимость примеси в окружающей матрице). k_B — постоянная Больцмана. C_b — концентрация бора в фазе преципитата. E — поверхностная энергия границы раздела между преципитатом и твердым раствором.

Решение стационарного уравнения диффузии (1.7) с граничными условиями на поверхности преципитата (1.9) и на бесконечном удалении от него (1.8) дает распределение атомов примеси в растворе вокруг преципитата:

$$C(r) = \langle C \rangle - [\langle C \rangle - C_R] \frac{R}{r}$$
(1.10)

Т.е. поле концентрации в растворе вокруг преципитата спадает к среднему значению (<C>) как 1/r с характерной длиной R. Радиус преципитата R — маленькая величина по сравнению с расстоянием между преципитатов. Т.о. концентрация в растворе вокруг преципитата падает до среднего значения, не достигая соседних преципитатов. При этом обмен вещества между преципитатами идет не напрямую от одного к другому, а через «резервуар» - среднюю концентрацию в растворе.

Из найденного распределения концентрации в растворе вокруг преципитата (1.10) находится диффузионный поток на/с преципитат/а, с помощью градиента концентрации на поверхности преципитата:

$$j|_{r=R} = D \frac{dC(r)}{dr}|_{r=R} = D\left(\langle C \rangle - C_R\right) \frac{R}{r^2}|_{r=R} = D\left(\langle C \rangle - C_R\right) \frac{1}{R}$$

$$(1.11)$$

Подстановкой его в (1.5) выражается скорость роста преципитата:
$$\frac{dm}{dt} = 4\pi DR \left[\langle C \rangle - C_R \right] \tag{1.12}$$

Здесь величина C_R из соотношения Гиббса-Томсона (1.9) играет роль концентрации». Если «критической концентрация В растворе вокруг преципитата равна критической ($<C>=C_R$), то потоки из раствора на преципитат и обратно сбалансированы, и преципитат не растет и не растворяется (dm/dt=0 см. (1.12)). Преципитаты, для которых средняя $>C_R$), концентрация В растворе выше критической (<С> являются закритическими и растут (*dm/dt>0*). Преципитаты для которых средняя растворе ниже критической (< C > $\langle C_R \rangle$ концентрация В являются подкритическими и растворяются (*dm/dt*<0). Используя зависимость (1.6) между радиусом преципитата (R) и количеством атомов в преципитате (m)можно вместо (1.12) получить скорость роста радиуса преципитата:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{RC_B} \left[\langle C \rangle - C_R \right] = \frac{D}{RC_B} \left[\langle C \rangle - C_{sol} - \left[C_R - C_{sol} \right] \right] = \frac{D}{RC_B} \left[\langle C \rangle - C_{sol} - \frac{\alpha}{R} \right]$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D\alpha}{RC_B} \left[\frac{1}{R_{crit}} - \frac{1}{R} \right]$$
(1.13)

Здесь (*C_R*-*C_{sol}) была взята из второй части соотношения Гиббса-Томсона (1.9) и введены следующие обозначения:*

$$\alpha = C_{sol} \times \left(\frac{2E}{k_B T \cdot C_b}\right) \tag{1.14}$$

И

$$R_{crit} = \frac{\alpha}{\langle C \rangle - C_{sol}} \tag{1.15}$$

Здесь R_{crit} — критический радиус. Теперь скорость роста преципитатов можно выразить с помощью более привычного термина критического зародыша: преципитаты размером больше критического растут (dR/dt>0 для $R>R_{crit}$), а

преципитаты меньше критического размера растворяются (dR/dt < 0 для $R < R_{crit}$), как видно из второго уравнения (1.13). Если выразить из соотношения Гиббса-Томсона (1.9) радиус в зависимости от концентрации примеси в растворе, то получим в точности выражение для критического радиуса преципитата:

$$R_{crit} = \frac{2E}{k_B T \cdot C_b \cdot \ln\left(\frac{\langle C \rangle}{C_{sol}}\right)} = \frac{\alpha}{C_{sol} \cdot \ln\left(1 + \frac{\langle C \rangle - C_{sol}}{C_{sol}}\right)} \approx \frac{\alpha}{\langle C \rangle - C_{sol}}$$
(1.16)

Т.е. понятия критического зародыша (1.15,1.16) и критической концентрации, задаваемой соотношением Гиббса-Томсона (1.9), эквивалентны. Из них следует одно и то же: закритические преципитаты ($R > R_{crit}$ или $< C > > C_R$) растут, подкритические преципитаты ($R < R_{crit}$ или $< C > < C_R$) растут,

Итак, уравнение сохранения вещества (1.3) и уравнение непрерывности распределения преципитатов по размерам (1.4), дополненные уравнением для скорости роста радиуса преципитатов (1.13-1.15), дают замкнутую систему уравнений для двух неизвестных характерных величин в системе: пересыщения концентрации в растворе $\langle C(t) \rangle$ - C_{sol} и функции распределения по размерам f(t,R), зависящим от времени и радиуса преципитатов. Сформулированную таким образом физико-математическую задачу Лифшиц и Слезов решили аналитически в асимптотическом пределе на больших временах [24]. Они нашли, что концентрация преципитатов (C_{prec}), определяемая через функцию распределения по размерам (f(t,R)) в соответствии с (1.1), падает со временем как 1/t:

$$C_{prec}(t) = \frac{M_0}{2D\alpha} \cdot \frac{1}{t}$$
(1.17)

где M_0 — начальное пересыщение (1.3),

. .

Пересыщение в растворе медленно падает как:

$$\langle C|t\rangle - C_{sol} = \left(\frac{9\alpha^2}{4\mathrm{D}} \cdot \frac{1}{t}\right)^{1/3}$$
 (1.18)

Средний радиус ансамбля преципитатов выражается через функцию распределения по размерам. Он равен критическому радиусу и медленно растет со временем:

$$\langle R(t) \rangle = \int_{0}^{\infty} R \cdot f(t, R) dR$$

$$\langle R(t) \rangle = R_{crit}(t) = \left(\frac{4 D\alpha}{9} \cdot t\right)^{1/3}$$
(1.19)

И наконец, последнее, функция распределения преципитатов по размерам в ансамбле приближается к общему виду, не зависящему явно от времени, а масштабируется на концентрацию преципитатов и средний или критический радиус преципитата, зависящие от времени:

$$f(t,R) = \frac{C_{prec}(t)}{\langle R(t) \rangle} \cdot P\left(\frac{R}{\langle R \rangle}\right) = \frac{2M_0}{9\langle R(t) \rangle^4} \cdot P\left(\frac{R}{\langle R \rangle}\right)$$
(1.20)

Где безразмерная функция P(u) выражается аналитически:

$$P(u) = \begin{cases} \frac{3^4 e}{2^{5/3}} \cdot \frac{u^2 \exp\left[-1/(1-2u/3)\right]}{(u+3)^{7/3}(3/2-u)^{11/3}} , & \partial \pi u < 3/2 \\ 0 , & \partial \pi u \ge 3/2 \end{cases}$$
(1.21)

Функция f(t,R) асимметрична относительно среднего радиуса в ансамбле $(\langle R(t) \rangle = R_{crit}(t))$. Она сначала плавно растет и достигает максимального значения для преципитатов, у которых радиус немного больше критического (*u* больше, но близко к еденице в 1.21). А затем f(t,R) очень резко спадает до нуля для более крупных закритических преципитатов (*u* приближается к 3/2 в 1.21).

Итак, сформулированная задача Оствальдовского созревания решена Лифшицем и Слезовым для, во-первых, однородного в пространстве ансамбля преципитатов. Это отразилось в том, что скорость роста преципитата зависит от средней концентрации в растворе (1.12). Во-вторых, преципитаты рассматриваются невзаимодействующими друг с другом. Это отразились в том,

что при нахождении скорости роста преципитата рассматривался изолированный преципитат в растворе (1.7) и второе граничное условие (1.8) задается на бесконечном удалении от него. Т.е. преципитаты при этом, считаются, расположены далеко друг от друга и взаимодействуют только с раствором, т.е. отдают и испускают примесь в усредненный раствор. При этом не учитывается влияние окружения, т.е. соседних преципитатов и создаваемой ими локальной вариации концентрации примеси в растворе на скорость роста преципитата. Напомню, что рассматриваемый ансамбль преципитатов бора создается имплантацией и потому неоднороден по глубине. Теорию Лифшица Слезова можно адаптировать для неоднородного ансамбля преципитатов. Для этого все ключевые параметры ансамбля: пересыщение, концентрация преципитатов, распределение по размерам должны зависеть от глубины и необходимо еще учитывать диффузионный перенос примеси по глубине образца. В гл. 5 исследовано, может ли теория Лифшица и Слезова [24] для стадии Оствальдовского созревания, применительно к неоднородному в пространстве ансамблю преципитатов, привести к расслоению характеристик ансамбля. Под расслоением ансамбля преципитатов мы будем понимать квазипериодическое распределение по глубине таких характеристик ансамбля как концентрация и средний радиус преципитатов, усредненных в латеральной плоскости. Согласно классической модели Оствальдовского созревания рост более крупных преципитатов идет за счет растворения более мелких. Это в сочетании с неоднородным начальным состоянием ансамбля преципитатов должно привести к формированию слоистого распределения преципитатов, как Задача считается В литературе. подтвердить или опровергнуть ЭТО предположение решена в гл. 5 диссертации.

В гл. 5 диссертации представлена численная модель, описывающая эволюцию ансамбля преципитатов на стадии Оствальдовского созревания. Реализованная модель в отличии от теории Лифшица и Слезова не решает уравнение непрерывности, а рассматривает напрямую расположенный в

трехмерном пространстве ансамбль преципитатов. Для каждого преципитата находится скорость роста в диффузионном приближении, по аналогии с (1.7-1.12) у Лифшица-Слезова. Существенное отличие заключается в том, что второе граничное условие концентрации, создаваемой в растворе вокруг преципитата, задается не на бесконечном удалении ОТ преципитата (1.8).а В непосредственной окрестности охватывающей преципитат. В растворе вокруг преципитатов реализуется трехмерная задача нестационарной диффузии примеси. Таким образом, напрямую заложено взаимодействие с соседними преципитатами. А именно, концентрация в растворе от соседних преципитатов диффундирует в окрестность данного преципитата и учитывается на втором граничном условии в скорости роста преципитата. Таким образом, в модель самым прямым образом закладываются все физические процессы: диффузии и преципитации, которые происходят в системе. Реализованная таким образом модель лишена недостатка неучета соседнего окружения или взаимодействия с соседними преципитатами.

В гл. 5 диссертации реализованная модель сначала сопоставлена с результатами теории Лифшица и Слезова (1.17-1.21) для однородного в пространстве ансамбля преципитатов. После чего в рамках реализованной классической модели Оствальдовского созревания показано происходит или нет расслоение характеристик пространственно неоднородного ансамбля преципитатов бора, созданного имплантацией. Попытки описать расслоение ансамбля преципитатов в твердых телах в рамках модели Оствальдовского созревания известны в литературе и в следующем параграфе мы с ними познакомимся.

§1.5 Теория Оствальдовского созревания с учетом взаимодействия между преципитатами вида 1/г в приближении стационарной диффузии.

Как было представлено в параграфе выше, Лифшиц и Слезов [24] и в

аналогичной работе Вагнер [25] разработали теорию (т.н. LSW (Lifshitz, Slyozov, Wagner) в английской терминологии), описывающую кинетику роста ансамбля преципитатов из твердого раствора на стадии Оствальдовского созревания (Ostwald ripening). В некоторых работах эту стадию еще называют коарсенинг [18,26,27], а в некоторых коалесценцией [18,24]. Под коалесценцией иногда подразумевают другую стадию роста преципитатов, когда они начинают слипаться друг с другом в условиях высокой объемной доли фазы преципитатов. После появления теории LSW [24,25] многие экспериментальные работы были направлены на проверку этой теории в разных системах с преципитатами (см. ссылки в [18,26]). Качественно основные результаты теории LSW были подтверждены. Это касается в первую очередь того, что функция распределения преципитатов по размерам не зависит явно от времени, а масштабируется на средний радиус преципитата (<R(t)> - зависящий от времени): $f(t,R) = f(R/\langle R(t) \rangle)$. Однако функция распределения f(t,R) имеет более широкий и симметричный вид в отличие от предсказываемого теорией LSW (1.20, 1.21) (см. ссылки в [18,26]). В некоторых работах был хорошо подтвержден показатель степени 1/3 в кинетике роста среднего радиуса преципитатов (1.19), хотя и не во всех. Численный коэффициент перед t^{1/3} подтвердить не удалось из-за того, что не известны все параметры материалов, входящие в него. Если вывести из (1.13) скорость роста новой фазы для одного преципитата (Q(R)) как:

$$Q(R) = C_b 4 \pi R^2 \frac{dR}{dt} = C_b D\alpha \left(\frac{R}{R_{crit}} - 1\right), \qquad (1.22)$$

то согласно эксперименту, она должна зависеть от объемной доли фазы преципитатов (Φ), а как видно из (1.22, 1.12, 1.13) в теории LSW в зависимость скорости роста объемная доля преципитатов (Φ) не входит. Таким образом, качественно правильная теория LSW требует уточнения для лучшего количественного описания экспериментальных результатов. Как уже было представлено в предыдущем параграфе, главным недостатком теории LSW

является то, что она рассматривает предел, когда объемная доля фазы преципитатов бесконечно мала ($\Phi \rightarrow 0$). При этом каждый преципитат рассматривается изолированным, и скорость его роста не зависит от его окружения другими преципитатами (11.7-11.15). Дальнейшее уточнение модели связано с учетом взаимодействия между преципитатами. Учет этого взаимодействия в [16-20,26,27] выполнен, как показано дальше.

Рассмотрим ансамбль расположенных в трехмерном пространстве преципитатов. Каждый преципитат рассматривается как точечный источник вещества: положительный, если преципитат растворяется и испускает атомы в раствор, и отрицательный источник, если преципитат растет и поглощает атомы из раствора. В нестационарное уравнение диффузии атомов в растворе вводится суммирование по всем источникам:

$$\frac{\partial C(\vec{r},t)}{\partial t} - D\nabla^2 C = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)Q_i$$
(1.23)

где Q_i — сила источника:

$$Q_i = -C_b 4\pi R_i^2 \frac{dR_i}{dt}$$
(1.24)

Полагая, что концентрация в растворе между преципитатами устанавливается быстрее, чем меняется радиус преципитатов, можно рассмотреть стационарную задачу диффузии с источниками:

$$\nabla^2 C = \frac{-1}{4\pi D} 4\pi \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) Q_i$$
(1.25)

Решением уравнения Пуассона с дельта функцией в правой части (1.25) является известная функция электростатического потенциала точечного заряда:

$$C(\vec{r}) = \langle C \rangle + \frac{1}{4\pi D} \sum_{i=1}^{N} \frac{Q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}$$
(1.26)

где <C> — средняя концентрация в растворе на бесконечном удалении от всех преципитатов, аналогично граничному условию на бесконечность LSW (1.8).

T.e. в отличие от теории LSW, где рассматривается только средняя концентрация в растворе, в уточненном рассмотрении на среднюю концентрацию еще накладывается суммарное поле концентрации всех точечных источников, которое имеет вид кулоновского потенциала (1.26) [16,18,26,24].

На поверхности j-ого преципитата должно выполняться соотношение Гиббса-Томсона (1.9):

$$C_{R_{j}} = \langle C \rangle + \frac{1}{4\pi D} \left(\frac{Q_{j}}{R_{j}} + \sum_{\substack{i=1\\i \neq j}}^{N} \frac{Q_{i}}{R_{ij}} \right)$$
(1.27)

где C_{Rj} — задаваемая соотношением Гиббса — Томсона (1.9) равновесная концентрация на поверхности преципитата радиуса R_i,

 $R_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ — расстояние между преципитатами.

Теперь можно из (1.27) выразить силу j-ого источника с учетом воздействия на него всех остальных источников:

$$-Q_{j} = 4\pi DR_{j} \left(\langle C \rangle - C_{R_{j}} \right) + R_{j} \sum_{\substack{i=1\\i \neq j}}^{N} \frac{Q_{i}}{R_{ij}}$$
(1.28)

где первое слагаемое в правой части, зависящее от пересыщения ($<C>--C_R$), в точности совпадает с результатом LSW теории (1.12) с учетом того, что когда преципитат растет (dm/dt>0), он является отрицательным источником (Q<0). Сумма в (1.28) учитывает влияние остальных источников на скорость роста данного преципитата. Взаимодействие между преципитатами в приближении стационарной диффузии имеет вид кулоновского потенциала (1/r). В дальнейшем будем называть это ансамблем преципитатов со стационарным диффузионным взаимодействием вида 1/r.

В работе [26] приводится обзор нескольких работ, решающих задачу Оствальдовского созревания с учетом кулоновского диффузионного взаимодействия преципитатов (1.28). В этих работах задача решена для малой, но конечной объемной доли фазы преципитатов (Ф~0.1), а в работе [24] задача решена для произвольной объемной доли фазы преципитатов (Ф=[0-1]). В результате показано, что скорость роста новой фазы начинает зависеть и от объемной доли фазы преципитатов ($Q(R, \Phi)$) в отличие от (1.22). Это обусловлено суммой в правой части (1.28), учитывающей влияние остальных источников на скорость роста данного преципитата. Кроме того, функция распределения преципитатов по размерам становится более симметричной относительно среднего радиуса [26,24] в отличие от теории LSW (1.20, 1.21). Таким образом, уточненная теория Оствальдовского созревания учитывает взаимодействие преципитатов и их взаимовлияние на скорость роста. Посравнению с теорией LSW, она более точно согласуется с экспериментальными данными. А именно, скорость роста новой фазы зависит от объемной доли фазы преципитатов и функции распределения преципитатов по размерам имеет симметричный вид относительно среднего радиуса. Уточненная теория в рассмотренных выше работах [26,24] была применена к однородному в пространстве ансамблю преципитатов. Ее применение к неоднородному в пространстве ансамблю преципитатов будет рассмотрено в следующем параграфе.

Из уточненной теории Оствальдовского возможных недостатков созревания со стационарным диффузионным взаимодействием преципитатов отметим допущение о стационарности задачи диффузии с источниками (1.25). выше, это правомерно, если концентрация в растворе Как отмечено устанавливается быстрее, чем меняются размеры преципитатов. Однако заметим, что в ансамбле есть разброс размеров в соответствии с функцией распределения. Преципитаты средних или околокритических размеров действительно меняются медленно (1.13, 1.19), но маленькие преципитаты должны растворяться очень быстро (1.13). Вокруг них стационарная концентрация не успевает установиться и допущение о стационарной диффузии нарушается. Однако и концентрация маленьких преципитатов мала в правомерно соответствии с функцией распределения (1.21). Насколько

допущение о стационарном решении задачи диффузии — вопрос пока открытый.

§1.6 Оствальдовское созревание неоднородного в пространстве ансамбля преципитатов со стационарным диффузионным взаимодействием.

Итак, сформулированная выше уточненная теория Оствальдовского созревания учла взаимодействие между преципитатами и возникает тот же вопрос, что и к классической теории LSW: можно ли в рамках теории с кулоновским диффузионным взаимодействием преципитатов описать расслоение неоднородного в пространстве ансамбля преципитатов. Ниже рассмотрим некоторые ключевые работы по этому вопросу.

Во-первых, Карпов в своей работе [18] показал, что ансамбль преципитатов как в LSW, но еще и с дальнодействующими диффузионными полями типа кулоновского потенциала точечного заряда (1.26) нестабильны относительно пространственных флуктуаций концентрации раствора или размера преципитатов. Флуктуация одного ведет к развитию флуктуации другого. Например, если возникла область с несколькими закритическими преципитатами ($R > R_c$), тогда в этой области повышенная скорость роста (1.13) приводит к локальному понижению концентрации в растворе. При этом возникает диффузионный приток атомов раствора в эту область, что еще больше усиливает рост преципитатов в ней. Таким образом, флуктуация в такой системе неустойчива и развивается в неоднородность. При этом период флуктуации (L) и, соответственно, развивающейся неоднородности в системе много больше, чем средний размер преципитатов (< R >) и расстояние между преципитатами ($\sim < n > 1/3$):

$$L \sim \frac{1}{\left|\langle n \rangle \langle R \rangle\right|^{1/2}} = \frac{R}{\left|\langle n \rangle \langle R \rangle^3\right|^{1/2}} = \frac{\langle n \rangle^{-1/3}}{\left|\langle n \rangle \langle R \rangle^3\right|^{1/6}} \gg \langle n \rangle^{-1/3} \gg R$$
(1.29)

где <n> - средняя концентрация преципитатов в ансамбле, <n><R>³~ Φ <<1 -

объемная доля преципитатов, много меньше единицы по условиям задачи.

Таким образом, согласно Карпову, ансамбль преципитатов С 1/r диффузионным взаимодействием вида на стадии Оствальдовского созревания неустойчив относительно флуктуаций и в нем должны возникать неоднородности, как в распределении преципитатов, так и связанные с ними неоднородности в растворе. Чтобы воспользоваться оценкой (1.29) для периода пространственной неоднородности, необходимо знать на какой стадии брать значения средней концентрации преципитатов (< n >) и среднего радиуса преципитатов (< R >), поскольку они меняются со временем как (1.17) и (1.19), соответственно. Если подставить их временные зависимости (1.17 и 1.19) в первую часть оценки (1.29), то получим:

$$L \sim \frac{1}{\left| \langle n \rangle \cdot \langle R \rangle \right|^{1/2}} \sim \frac{1}{\left| 1/t \cdot t^{1/3} \right|^{1/2}} \sim t^{1/3}$$
(1.30)

т.е. длина флуктуации зависит от t и нужно знать на какой стадии эволюции ансамбля преципитатов делать эту оценку.

К такому же виду оценки пришли Максимов и Рязанов с соавторами в работе [17]. Они от суммирования дискретных источников в (1.28) перешли к интегральной форме на силу источника (q(r)), как непрерывную функцию координат (r):

$$q(\vec{r}) = q_0(\vec{r}) - nR(\vec{r}) \otimes (\vec{r})$$

$$q_0(\vec{r}) = \alpha \left(1 - \frac{R(\vec{r})}{R_c} \right)$$

$$(1.31)$$

$$(1.31)$$

Здесь (n) — концентрация преципитатов.

После приведения величин из (1.31) к безразмерному виду и линеаризации уравнений (1.31) по малым отклонениям от равновесных величин авторы получили уравнение для (φ) вида:

$$\Delta \wp = -4\pi q = \kappa^2 \wp + 4\pi \left(R - R_c \right) \tag{1.32}$$

где

$$\kappa^2 = 4 \pi n R_c \tag{1.33}$$

Авторы проанализировали уравнение (1.32) на стабильность по отношению к малым флуктуациям скорости роста преципитатов. В результате авторы нашли, что скорость роста преципитатов в ансамбле преципитатов с диффузионным взаимодействием типа кулоновского нестабильна и пространственные флуктуации могут усиливаться. При этом, характерный волновой вектор и, соответственно, период флуктуации (L) равен длине экранирования ($1/\kappa$) из (1.33)

$$L = \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\left(4\pi nR_c\right)^{1/2}}$$
(1.34)

Эта оценка с точностью до коэффициента совпадает с оценкой, полученной Карповым (1.29). С этой оценкой Хайниг и Рейс сравнивают результаты компьютерного моделирования эволюции ансамбля преципитатов, которые представлены ниже.

Т.о. в теоретических работах было показано, что неоднородный ансамбль преципитатов, между которыми существует диффузионное взаимодействие подобное кулоновскому взаимодействию зарядов, нестабилен по отношению к флуктуациям и может сформировать слои преципитатов. Дальше будут рассмотрены работы Хайнига и Рейса, в которых это утверждение подтверждается моделированием.

Хайниг и Рейс с соавторами в серии своих работ [19-23] выполнили моделирование эволюции ансамбля преципитатов со стационарным диффузионным взаимодействием вида 1/г. Они применили свою модель для ансамбля преципитатов кислорода в кремнии, а также для преципитатов силицида кремния (CoSi₂) в кремнии. Их модель основана на уравнениях (1.28)

и (1.24). Сначала решается система уравнений (1.28) и находится сила каждого источника (Q_j). Затем находится приращение размера каждого преципитата (dR_j) за время (dt) в соответствии с (1.24):

$$R_{i}(t+dt) = \left(R_{i}^{3}(t) - \frac{3Q_{i}}{4\pi C_{b}} \cdot dt\right)^{1/3}$$
(1.35)

Начальное распределение преципитатов одинакового размера полагалось либо однородным распределением с заданной шириной захороненного слоя, либо Гауссовым, соответствующим профилю имплантации. Преципитаты располагались случайным образом, но в соответствии с начальным монотонным распределением. В целях экономии компьютерных ресурсов преципитаты располагались не в прямоугольном объеме, а в сферическом. При этом координата по радиусу эквивалентна координате по глубине образца в направлении имплантации.

В результате моделирования авторы показали, что из исходного ансамбля преципитатов формируются слои преципитатов, разделенные прослойками без преципитатов. Типичный пример пространственного расслоения ансамбля преципитатов, взятый из работы [21], представлен на рис.1.8. Как видно на рис.1.8 С увеличением начальной объемной доли преципитатов (Φ) уменьшается расчетное расстояние между слоями. Это подтверждено в работе [22] модельными экспериментами для ансамблей преципитатов с одинаковым начальным радиусом и разной объемной долей (Φ) или, что то же самое, разной начальной концентрацией преципитатов (n₀). В этой работе показано, что период между слоями (λ) уменьшается с ростом (Φ) как:

$$\lambda \sim \frac{1}{\Phi_0^{1/3}} \sim \frac{1}{\left(R_0^3 \cdot n_0\right)^{1/3}} \sim \langle R_{ij}(t=0) \rangle$$

$$\Phi = \frac{4\pi R^3}{3} \cdot n$$
(1.36)



Рис.1.8 Результаты моделирования расслоения ансамбля преципитатов из работы Хайнига и Рейса [21]. Начальный радиус преципитатов 7 нм. Начальная объемная доля преципитатов (Φ) на рисунках а) — d) увеличивается и составляет 2%, 4%, 6% и 8% соответственно.

Поскольку начальная объемная доля преципитатов при постоянном начальном радиусе преципитатов пропорциональна концентрации преципитатов, то получаемый в данном моделировании период между слоями должен быть пропорционален начальному среднему расстоянию между преципитатами (см. (1.36)). Из приведенных в работе [22] данных можно сделать вывод о том, что период между слоями примерно в 3 раза больше начального среднего расстояния между преципитатами. Авторы отмечают довольно большую погрешность результатов в [22] при выводе зависимости (1.36). Впоследствии авторами уточнен характер зависимости периода расслоения от начальных размеров и концентрации преципитатов. В работах [20,21] показано, что

расчетный период между слоями пропорционален длине экранирования (1.34) (см. рис.1.9, а и b, соответственно). По оси у отложен рассчитанный с помощью моделирования период между слоями (λ). По оси ординат отложена длина экранирования, рассчитанная ИЗ начальных концентрации И радиуса преципитатов по (1.34). Видно, что данные хорошо ложатся на линейную зависимость. Коэффициент пропорциональности получен 3.06 в [21] и 3.09 в [20]. Авторы считают, что этот коэффициент пропорциональности равен числу пи (3.14...), хотя и затрудняются аналитически получить этот коэффициент. Т.е. получаемый в моделировании период между слоями примерно равен трем длинам экранирования:



Рис.1.9 Зависимость получаемого из моделирования периода между слоями от длины экранирования из работ Хайнига и Рейса [20] - а) и [21] - b).

На качественном уровне авторы объясняют расслоение в распределении преципитатов следующим образом [22,23] (см. рис.1.10). На первом этапе ансамбль преципитатов с одинаковым по глубине средним радиусом (*R* —

показан нижней жирной линией) расположен в слое конечной ширины (рис.1.10,а). Ему соответствует одинаковая по глубине критическая концентрация, задаваемая соотношением Гиббса-Томсона (1.9, где $C_R \leftrightarrow C_G$ тонкой линией). Критическая показана верхней концентрация - это концентрация в растворе, при которой преципитат данного размера находится в равновесии: не растет и не растворяется (dm/dt=0 при $<\!C\!\!>=\!C_R$ в 1.12). По бокам от слоя преципитатов концентрация в растворе задается равной равновесной растворимости ($C_{\infty} \leftrightarrow C_{sol}$ в (1.9) — тонкие линии слева и справа от слоя преципитатов). Сначала за счет диффузии атомов в растворе из слоя преципитатов наружу крайние преципитаты растворяются, уменьшается их размер и, следовательно (1.9), растет критическая концентрация (С_G на рис.1.10,b). В результате начинается диффузия от краев слоя преципитатов во внутрь. За счет этого в соседнем слое растут преципитаты, и уменьшается локальная критическая концентрация (рис.1.10,с). Это приводит к диффузии с обеих сторон в слой с растущими преципитатами (рис.1.10,с). В результате в соседнем к центру слое преципитаты растворяются, и установливается диффузия в растворе в направлении налево и направо от этого слоя (рис.1.10,d). Таким образом, процесс расслоения будет распространяться от боков к центру.

Выше изложено качественное объяснение эффекта пространственного расслоения ансамбля преципитатов, приведенное в работах [22,23]. Формально эту картину надо еще дополнить поведением локальной концентрации примеси в растворе (C). Необходимо указать, что концентрация в растворе с преципитатами стремится к критической концентрации. В крайних слоях с более мелкими преципитатами повышена критическая концентрация (C_R) (1.9) (рис.1.10,b). Преципитаты там являются подкритическими (C_R>C см. (1.12) и пояснения к ней ниже). Они растворяются и испускают атомы примеси в Следовательно, локальная раствор. концентрация В растворе растет, приближаясь к критической (рис.1.10,b). В слоях с более крупными преципитатами понижена критическая концентрация (C_R) (1.9) (рис.1.10,с).

Преципитаты там являются закритическими ($C > C_R$ см. (1.12) и пояснения к ней ниже). Они растут и поглощают атомы из раствора. Следовательно, локальная концентрация в растворе падает, приближаясь к критической (рис.1.10,с). Между соседними слоями с растущими и растворяющимися преципитатами есть перепад концентрации в растворе, а, следовательно, и диффузионный поток, который поддерживает растворение преципитатов, унося примесь из слоя с растворяющимися преципитатами, и, наоборот, поддерживает рост за счет притока примеси в слой с растущими преципитатами. Граничное условие по краям слоя с преципитатами задает растворение крайних слоев преципитатов и инициирует весь процесс, описанный выше. Таким образом, однозначная связь между средним размером преципитата и концентрацией примеси в растворе (1.9), диффузионный обмен примесью в растворе и задаваемая начальными условиями неоднородность в ансамбле преципитатов.



Рис.1.10. Схема пространственного расслоения ансамбля преципитатов [22,23].

Однако эта качественная модель не должна работать, поскольку не учитывает одного факта. А именно, преципитаты внутри всего слоя (Z вблизи нуля на рис.1.10 согласно теории LSW тоже растут. Средний радиус преципитатов в ансамбле растет со временем (1.19), а концентрация в растворе стремится к равновесной растворимости ($C \rightarrow C_{sol}$ в 1.18). Поскольку локальная концентрация в разных областях раствора с преципитатами стремится к одной и той же величине равновесной растворимости (C_{sol}), то со временем перепады концентрации (градиенты) в растворе между областями с крупными и разными по размеру преципитатами уменьшаются и фактически пропадают. Таким образом, прекращается диффузионный обмен между областями и расслоения ансамбля преципитатов не происходит. За счет начальной неоднородности еще возможно возникновение по одной флуктуации по краям (рис.1.10,c). Но распространяться вглубь процесс не будет, потому что там радиус преципитатов тоже подрастет, критическая концентрация ($C_R \leftrightarrow C_G$) упадет, и значительного потока во внешний слой изнутри не будет. Возвращаясь к схематическому объяснению на рис.1.10, вторая стрелка диффузионного потока изнутри области в крайнюю на рис.1.10,с не возникнет или будет очень мала. Поэтому следующего отдельного слоя преципитатов не возникнет. Проверка этого качественного объяснения с помощью моделирования является одной из задач диссертации. (В главе 5 показано, что в рамках модели LSW, адаптированной для неоднородного ансамбля преципитатов, расслоения ансамбля преципитатов не происходит.)

Т.е. в рамках качественной модели, проиллюстрированной на рис.1.10, расслоения ансамбля преципитатов быть не должно. Но, тем не менее, авторы в своей численной модели получают расслоение (см. рис.1.8). Этот связано с тем, что качественная модель (рис.1.10) имеет мало общего с тем, что заложено в численную модель (рис.1.8). Качественная модель оперирует в терминах среднего радиуса преципитата и, связанной с ним локальной концентрации в растворе. При этом взаимодействие между преципитатами в разных слоях

происходит не напрямую, а через раствор. Т.е. преципитаты изменяют локальную концентрацию в растворе, дальше, за счет диффузии меняется локальная концентрация в соседних областях раствора, и уже там происходит изменение в ансамбле преципитатов. Тогда как реализованная численная модель основана на (1.35, 1.28). Она построена в предположении, что раствор между преципитатами всегда имеет стационарные концентрации. Таким образом, преципитаты в ансамбле взаимодействуют не через раствор, а напрямую друг с другом по закону 1/r (1.28). Поскольку наиболее сильно взаимодействие между соседними преципитатами, то и период между слоями должен быть фактически равен двум средним начальным расстояниям между преципитатами в ансамбле. Наглядно это можно представить на примере цепочки преципитатов с взаимодействием 1/r, равномерно выстроенных вдоль линии. Если крайний преципитат будет расти, следующий за ним будет растворяться, следующий опять расти и так далее. Для трехмерного ансамбля со стационарным диффузионным взаимодействием преципитатов вида 1/r зависимость может быть и не такой явной, но общая зависимость от начального расстояния или начальной концентрации прослеживается (1.36, 1.37). Таким образом, период определяется заданными начальными условиями. Между тем, ансамблы преципитатов меняется в процессе эволюции. В начале он имеет высокую концентрацию преципитатов малого радиуса. В процессе эволюции, согласно представлениям о стадии Оствальдовского созревания (1.17 — 1.19). концентрация преципитатов в ансамбле понижается, а средний радиус растет. При этом оценка периода расслоения зависит от времени (1.30). И если период расслоения действительно зависит от начальных размеров и концентрации преципитатов (1.37),то определить, когда наступает важно стадия Оствальдовского созревания и какие при этом концентрация и размеры преципитатов. Как известно, стадия Оствальдовского созревания наступает стадии роста всех преципитатов из раствора. Механизм роста после преципитатов на этих двух стадиях одинаков — диффузионный. Отличие

заключается только в уровне пересыщения раствора. Если пересыщение высокое, то это более ранняя стадия — стадия роста всех преципитатов из раствора. Если пересыщение низкое, то ЭТО более поздняя стадия Оствальдовского созревания. Таким образом, стадии должны плавно переходить одна в другую и описываться одинаковыми уравнениями. В модели с диффузионным взаимодействием преципитатов вида 1/r это можно учесть, если отслеживать понижение со временем средней концентрации в растворе и подставлять модифицированное значение $\langle C(t) \rangle$ в (1.28). Между тем, авторы этого не делают, не находят распределение и эволюцию средней концентрации в растворе $\langle C(t,z) \rangle$, а просто полагают в (1.28) среднюю концентрацию в растворе на бесконечном удалении от всех преципитатов равной равновесной растворимости (C_∞ ↔ C_{sol} на рис.1.10) [20-22]. Поэтому любой ансамбль с любыми начальными размерами в данной модели сразу находится в условиях маленького пересыщения ($<C>=C_{sol}$), т.е. сразу оказывается на стадии Оствальдовского созревания и расслаиваться исходя из стартовых условий (1.37). Т.е. в модели Хайнига и Рейса необходимо дополнительно обосновывать выбор начальных условий, поскольку период расслоения напрямую от них зависит.

Еще раз подчеркну самый главный, на мой взгляд, недостаток модели Хайнига и Рейса. Кроме системы уравнений на силы источников (1.28) и радиусы преципитатов (1.35) корректная модель должна учитывать эволюцию в пространстве и времени концентрации в растворе $\langle C(t,z) \rangle$. Вместо этого авторы полагают ($\langle C \rangle = C_{sol}$) [20-22]. Это приводит к тому, что если не учитывать взаимодействие с остальными источниками (пренебречь суммой из (1.28)), то все источники будут положительными (поскольку $C_R \rangle C_{sol}$ (см. (1.9)) и $Q_{i} \sim (C_{sol} - C_R) \rangle 0$ (см. (1.28))). Т.е. все преципитаты при этом должны всегда растворяться ($Q_i \rangle 0$). Теперь если учесть стационарное диффузионное взаимодействие преципитатов (учесть сумму из (1.28)), то для преципитатов, расположенных в середине области, сумма от всех остальных источников со

(1.28)несколько скомпенсирует силу собственного всех сторон В положительного источника. Между тем на границе слоя с преципитатами компенсация идет только с одной стороны, поэтому скорость растворения преципитатов на границе слоя будет выше, чем в центре. Поэтому внешний слой с преципитатами растворяется — за счет того, что там меньше скомпенсировано общее растворение преципитатов на начальной стадии. Т.е. качественное объяснение о диффузионном уходе примеси в растворе из слоя преципитатов (см. пояснение к рисунку 1.10,a,b)) не соответствует численной модели авторов, поскольку диффузия и вообще какая-либо эволюция примеси в растворе в численную модель не заложена. Согласно численной модели, только в том случае, когда на внешнем слое преципитатов сила растворяющихся источников будет достаточно велика, то в соседнем слое ближе к центру за счет взаимодействия с внешним слоем преципитатов (сумма в 1.28) сила источника может стать отрицательной и сформируется слой растущих преципитатов. Далее процесс будет распространяться к центру, как описывают авторы. При этом, пока флуктуации не дойдут до центра, преципитаты в центре будут медленно растворяться. В результате радиус преципитатов в центре будет меньше, чем в сформировавшихся слоях преципитатов. Это четко видно на рис.1.8. Таким образом, без учета концентрации примеси в растворе при нахождении силы источника (1.28), невозможно корректно описать кинетику роста преципитатов. Действительно, поскольку концентрация в растворе с преципитатами (<C>) должна стремиться к критической (C_R), то силы источников $Q_{i} \sim -(< C > - C_{R})$ в (1.28) должны стремиться к нулю. У Хайнига и Рейса получается $Q_i \sim (C_{sol} - C_R)$, т.е. гораздо большая величина. В литературе не было описано попыток соответствующим образом скорректировать модель, и остается открытым вопрос, о том, будет ли такая скорректированная модель давать расслоение как на рис. 1.8. Именно из-за этого недостатка модели рост преципитатов определяется взаимодействием с соседними преципитатами, а не взаимодействием с раствором.

Обобщая параграф, можно сделать следующие выводы. Во-первых, Хайниг и Рейс реализовали модель Оствальдовского созревания co стационарным диффузионным взаимодействием преципитатов вида 1/r, которая пространственное расслоение ансамбля предсказывает преципитатов. Существенным недостатком этой модели является допущение о стационарности концентрации в растворе и исключение ее из рассмотрения. Между тем, концентрация в растворе является одной из ключевых физических величин, описывающих систему. Она определяет характеристики ансамбля преципитатов и кинетику их роста. Поэтому достоверность модели и правомерность допущений Получаемый заложенных находятся под сомнением. В моделировании период расслоения в 3 раза отличается от оценки (1.37). Авторы не приводят в подтверждение своих результатов моделирования сравнение с По-видимому, экспериментальными данными. для соответствия С экспериментом модель необходимо уточнять дальше. Таким образом, анализ литературы показал, что задача описания пространственного расслоения ансамбля преципитатов в твердых телах не решена. Построение модели на более общих физических принципах, существующих в системе, является одной из основных задач диссертации. Ей посвящены главы 5 и 6.

§1.7 Точечные дефекты в решетке кремния, запасенные после ионной имплантации.

В большинстве примеров пространственного расслоения ансамбля преципитатов в твердых телах, перечисленных в §1.2 и 1.3, начальное распределение примеси создается ионной имплантацией. Ионная имплантация является одним из основных способов легирования в полупроводниковой технологии. Как известно, ионная имплантация создает дефекты в решетке. Для устранения дефектов и активации имплантированной примеси, при которой атомы примеси встраиваются в узловые положения, требуются последующие высокотемпературные обработки. В §1.7-1.14 представлен обзор по дефектам в

кремнии, созданным имплантацией и термообработками. Акцент сделан на те эффекты, которые проявляются при формировании слоистого распределения примеси и которые использованы в работе для объяснения механизма расслоения. Выявление роли точечных дефектов, вводимых имплантацией, в формировании слоистого распределения примеси — одна из задач настоящей диссертации (главы 4 и 6).

Метод ионной имплантации заключается в том, чтобы получить ионы нужной примеси, разогнать их до определенной энергии и направить в рабочую пластину, например кремния [64]. Попадая в пластину кремния ион теряет энергию. Выделяют три главных механизма потери энергии: взаимодействие с электронной оболочкой атомов подложки (ионизация), взаимодействие с колебательной подсистемой кристалла (возбуждение фононов или нагрев решетки) и упругие соударения с атомами решетки. Степень значимости различных механизмов потерь зависят от энергии и массы иона. Более детальное описание процесса имплантации можно посмотреть в обзорах [65-67]. В результате упругих соударений ион выбивает атомы решетки из узлов, и формируется т.н. пара Френкеля. Пара Френкеля состоит из выбитого из узла атома — собственного междоузельного атома кремния (I) и незанятого узла решетки — вакансии (V). Общая энергия и импульс падающего иона и выбитого атома решетки при упругом столкновении сохраняются. Направление импульса падающего иона при упругих соударениях может измениться образом. Таким образом, ИОН, случайным испытывая многократные столкновения, теряет энергию и останавливается. При этом траекторию иона можно представить как набор последовательных векторов. Причем при каждом столкновении направление вектора меняется случайным образом. Поскольку конечное положение остановившегося иона отклонилось от начальной траектории падения на пластину, то вводится проекция конечного пробега на нормаль к поверхности пластины. Пробег каждого иона — случайная величина, характеризующаяся средней проецированной длиной пробега — Rp и

дисперсией - Δ Rp. Профиль распределения внедренной примеси по глубине можно представить в первом приближении в виде Гауссова или нормального распределения [68]. Нормальное распределение имеет максимум на глубине залегания Rp и ширину или дисперсию Δ Rp. Rp и Δ Rp растут с увеличением энергии имплантации. Эти параметры можно взять из таблиц, например, в [64]. Реальный профиль примеси после имплантации часто бывает несколько асимметричен. При этом максимум профиля может не совпадать с Rp. Профиль имплантированных ионов зачастую с хорошей точностью описывается одной или двумя функциями Пирсона [67], которые кроме параметров Rp и Δ Rp еще характеризуются параметром асимметричности.

Итак, ион, теряя энергию, останавливается. Та часть энергии, которая была потрачена ионом на упругие соударения, расходуется на генерацию пар Френкеля. При этом, выбитый атом решетки, обладая достаточной энергией, может породить новый каскад соударений со смещением атомов из узлов решетки и так далее. Таким образом, процесс имплантации неизбежно приводит к генерации в кристалле точечных дефектов (ТД) — пар Френкеля. Существуют разные симуляторы описанного выше процесса имплантации, как последовательности соударений (см. обзор [67]). В данной диссертации использован симулятор TRIM и его более новая версия SRIM [69]. Симулятор TRIM позволяет рассчитать полный профиль как распределения имплантированной примеси по глубине, так и параметры Rp и Δ Rp профиля. Кроме профиля распределения примеси программа TRIM позволяет рассчитать профиль потерь на упругие соударения. Если его поделить на энергию формирования пары Френкеля (15-20 эВ для кремния), то получится профиль сгенерированных ТД. В диссертации использовалась имплантация ионов бора с энергией 180 кэВ. Для этого случая симулятор TRIM предсказывает около 1000 выбитых атомов (сгенерированных пар Френкеля) на 1 падающий ион бора. Это очень большая величина, исходя из которой имплантация бора с дозой 10¹⁶ см⁻² должна приводить к аморфизации решетки (т.е. когда более половины атомов

решетки выбиты из узлов). Этого, однако, не происходит из-за того, что большинство сгенерированных ТД тут же рекомбинирует в процессе имплантации. После имплантации остается только часть запасенных точечных дефектов, избежавших рекомбинации. В более современной версии Crystall-TRIM (ISE TCAD) концентрация запасенных ТД, рассчитывается простым масштабированием профиля сгенерированных ТД на постоянную константу. Эта расчетная величина запасенных ТД сравнивается с оценкой концентрации ТД, запасенных в дислокационных петлях в главе 4 диссертации.

Для грубой оценки концентрации точечных дефектов, запасенных после имплантации, можно воспользоваться т.н. +1 моделью [70]. Она утверждает, что в результате имплантации и последующих термообработок на каждый внедренный атом примеси запасается на один междоузельный атом больше, чем вакансий. Это обусловлено тем, что атом примеси занимает вакантное место в узле и, таким образом, из пары Френкеля остается только междоузельный атом. Эта модель пригодна для условий сравнительно невысоких энергий и доз имплантации. В этих условиях концентрацию междоузлий, запасенных после имплантации, грубо можно считать равной концентрации имплантированных атомов примеси, а концентрацию вакансий равной нулю. +1модель была проверена в работах [34,71] для случая имплантации ионов кремния ²⁸Si⁺ средних энергий (40-60 кэВ) и невысоких доз (10¹³-10¹⁴ см⁻²). После имплантации был выполнен отжиг, приводящий к формированию {113} дефектов, и произведена оценка концентрации междоузлий, запасенных в них. Была построена дозовая зависимость собственных междоузельных атомов, запасенных в {113} дефектах, и наклон этой прямой дает 1.4-1.5, т.е. близок +1 модели. В работе [72] для случая имплантации ионов бора ¹¹В⁺ с энергией 40 кэВ и дозой 1х-4х10¹⁴ см⁻² авторы сделали оценку концентрации междоузельных атомов, которые сначала запасаются в борсодержащих кластерах, а затем в процессе последующего отжига высвобождаются и дают ускорение диффузии бора. Авторы получили хорошее соответствие с +1 моделью. В работе [73] для

10¹³ см⁻² авторы нашли, что в {113} имплантации Si⁺ с меньшей дозой меньше междоузлий (+0.6), дефектах запасается значительно a при $^{207}Pb^{+}$ ионов имплантации тяжелых значительно больше (+4.5),чем предсказывает +1 модель. Т.е. количество запасенных после имплантации междоузлий может отличаться от +1 модели в зависимости от дозы имплантации и массы иона. В главе 4 диссертации из оценки концентрации ТД, запасенных после отжига при 900°С в дислокационных петлях, будет сконструирован профиль междоузельных атомов кремния. Полученный таким коэффициент +2 соответствует образом общепринятым В литературе представлениям для используемой дозы имплантируемых ионов бора 10¹⁶ см⁻².

Поскольку при имплантации в кристалле запасаются ТД, то требуются термообработки при повышенных температурах для их устранения и активации примеси. До недавнего времени в литературе преобладало мнение, что собственный междоузельный атом и вакансия при встрече сразу рекомбинируют друг с другом:

$$I + V \to 0 \tag{1.38}$$

В таком случае все разделенные пары Френкеля должны рекомбинировать в Между тем, оценки процессе отжига. приведенные выше примеры концентрации ТД, сохранившихся после имплантации, показывают, что часть дефектов избегает рекомбинации значительная И запасается в протяженных дефектах в виде {113} дефектов или дислокационных петель. Это означает, что аннигиляция разделенных пар Френкеля затруднена из-за наличия барьера. В работе [74], методом дифракции рентгеновских лучей по анализу сечения диффузного рассеяния было показано накопление пар Френкеля после облучения электронами с энергией 2.5 МэВ. При температуре 4 К с увеличением дозы облучения наблюдался рост концентрации пар Френкеля, превышающий 10¹⁹см⁻³, а при комнатной температуре накапливалось примерно

в два раза меньше ТД. По зависимости остаточной концентрации пар Френкеля от температуры отжига авторы делают вывод о наличии барьера для рекомбинации 0.2-0.6 эВ. Эта величина характеризует процесс рекомбинации связанной пары Френкеля. В работах [75] Федина и соавторы исследовали формирование протяженных дефектов при облучении кремния в электронном микроскопе пучком электронов с энергией 400 кэВ — 1 МэВ при температуре от комнатной до 350°C. В очень тонких кристаллах, где осуществляется сток преимущественно собственных междоузельных атомов (I) на поверхность, было показано, что на начальных стадиях кластеризации ТД формируются протяженные дефекты вакансионного типа в {111} и {113} плоскостях. При увеличении толщины облучаемых кристаллов, сток I на поверхность уменьшается и I встраиваются в плоскость вакансионного дефекта без рекомбинации, формируя метастабильные дефекты смешанного типа. В работах сделан вывод, что формирование метастабильных дефектов смешанного типа происходит благодаря тому, что существует барьер на встраивание I в узельное положение в плоскости вакансионного дефекта. Ранее этими же авторами был экспериментально измерен барьер для встраивания I в узловое положение в плоскости дислокационной петли в интервале температур T=700-1150°C [76]. 1.3+-0.2эВ. T.o. Величина барьера составила на стадии, когда идет кластеризация ТД и формируются протяженные дефекты, существует барьер для аннигиляции вакансий и междоузельных атомов кремния. Впоследствии в дополнение К экспериментальным доказательствам, С помощью квантовохимических расчетов было показано наличие барьера 1.1 эВ для аннигиляции разделенной пары Френкеля [77]. Исходя из величины барьера для аннигиляции в 1эВ, можно сделать вывод, что в замкнутой системе (вдали от поверхности) при температурах до 900°С общая концентрация ТД, запасенных в протяженных дефектах, сохраняется. Поэтому, в главе 4 диссертации для оценки концентрации ТД в Rp использована оценка концентрации ТД, запасенных в дислокационных петлях после отжига при 900°С.

§1.8 Кластеры междоузельных атомов кремния (IC).

Уже на стадии имплантации ТД способны вступать в квазихимические реакции друг с другом и с атомами примеси в решетке и формировать комплексы дефектов. Ниже сделан обзор реакций точечных дефектов, относящихся к исследуемой системе. Начнем рассмотрение с реакций, при которых собственные междоузельные атомы связываются друг с другом и формируют кластеры междоузельных атомов (Interstitials Clusters (IC)).

первых ІС-кластеров, состоящих Формирование из собственных междоузельных атомов в количестве от 2 до 250 атомов, было исследовано в работе [78]. Авторы нашли энергии формирования кластеров, начиная от минимальных, когда сами кластеры не обнаруживаются методом ПЭМ. Сначала были созданы легированные бором узкие захороненные слои, а затем в приповерхностную область проводилась неаморфизующая имплантация ионов Таким образом было пересыщение собственных кремния. создано междоузельных атомов. После этого образцы отжигались при температурах 600-800°С в широком диапазоне времен (до 10⁵ секунд). По уширению захороненных слоев, легированных бором, находился коэффициент диффузии бора. Он был выше своего равновесного значение. Этот эффект ускорения диффузии бора в условиях пересыщения собственными междоузельными атомами на первых стадиях отжига после имплантации получил в литературе название переходной ускоренной диффузии (Transient Enhanced Diffusion (TED)). Из величины ускоренного коэффициента диффузии находилось пересыщение собственных междоузельных атомов. Оно спадает со временем и с температурой. Найденная таким образом кинетика спада пересыщения была сопоставлена с результатом моделирования. В модель были заложены квазихимические реакции роста/растворения кластеров междоузельных атомов кремния (IC), при этом скорости реакций выражены через дифференциальные энергии формирования кластеров, которые были параметрами моделирования.

Дифференциальная энергия формирования кластера — это энергия, которую необходимо затратить, чтобы присоединив один атом получить кластер заданного размера. Для больших кластеров (больше 15 междоузельных атомов) была найдена энергия формирования 0.8 эВ, которая близка к энергии атома в маленьком {113} дефекте. Для меньших размеров кластеров энергия в среднем на уровне 1.3-1.4 эВ и немонотонна: имеется небольшой минимум (1 эВ) в районе кластера размером 4 и резкий узкий минимум (0.5 эВ) для кластера размером 8. Для кластеров размером от 9 до 15 атомов энергия формирования монотонно спадает к величине 0.8 эВ. Полученные энергии формирования междоузельных кластеров (IC) позволили рассчитать эволюцию первых кластеров на самых ранних стадиях отжига. Энергии формирования составляют около 1 эВ, что сопоставимо с барьером для аннигиляции, поэтому при наличии вакансий необходимо учитывать реакцию и с ними. Заметим, что поскольку в работе [78] проводилась имплантация ионов кремния в приповерхностную область, то было создано исключительно междоузельное пересыщение, и поэтому учитывался только основной источник потерь (поток на поверхность), и достаточно было рассмотреть кластеризацию междоузлий друг с другом. Данная модель была дальше развита в работе [79] для описания эволюции мелких кластеров, мелких и крупных {113} дефектов. Авторы получили близкие [78] И к энергии кластеров хорошее соответствие модели экспериментальным данным из разных работ, характеризующих эволюцию во времени {113} дефектов методом ПЭМ. Формирование стабильного кластера размером 8 экспериментально подтверждается в работе [80]. В ней методом ПЭМ и методом подсчета ямок травления авторы нашли плотность дефектов в зависимости от дозы имплантации фосфора (отжиг после имплантации проводился при 1000°С в течение 30 сек). Найденная плотность дефектов описывалась как степенная функция от дозы имплантации с показателем степени 8.1. Авторы сделали вывод о том, что протяженные дефекты формируются из стабильных мелких кластеров, размером 8 атомов. Энергии

формирования первых мелких кластеров были также рассчитаны из первых принципов [81]. Расчеты из первых принципов подтверждают, что энергия формирования первых кластеров из расчета на один междоузельный атом меняется в зависимости от размера кластера, и что кластер из 8 атомов обладает пониженной энергией формирования по сравнению с 7 и 9 атомами (2.04, 1.99 и 2.03 эВ соответственно для I_7 , I_8 и I_9). Между тем, эти расчетные величины отличаются от экспериментальных по абсолютным значениям, хотя и демонстрируют качественно похожее поведение. В работе других авторов энергии первых кластеров были рассчитаны методом молекулярной динамики в приближении сильной связи [82]. Эти авторы не подтверждают, что кластер размера I_8 имеет более выгодную энергию формирования. Наоборот, энергия формирования I_8 , приведенная на 1 атом, оказалась больше, чем у соседних размеров (2.28, 2.43 и 2.24 эВ соответственно для I_7 , I_8 и I_9), а энергия связи имеет локальный минимум, что говорит о невыгодном энергетическом состоянии этого кластера.

Таким образом, в квантовохимических расчетах первых междоузельных кластеров наблюдается большое расхождение. Даже для конфигурации простейшего междоузлия (I₁), формирующего кластер с узловым атомом, предложены два варианта. В обоих вариантах конфигурация комплекса имеет вид гантели из двух атомов, только в [83] гантель расположена на узле атома в направлении <110>, а в [77] гантель расположена поперек <110> цепочки атомов и смещается от узла в сторону соседней ближайшей <110> цепочки атомов. Энергии формирования в этих вариантах составляют 3.2 и 3.8 эВ, соответственно. Такие различия свидетельствуют о многообразии возможных конфигураций кластеров собственных междоузельных атомов, которые могут реализоваться на стадии имплантации и первых стадиях термообработок.

§1.9 Протяженные {113} дефекты.

В ряде работ [78,79,84-86] предполагается, что с увеличением числа

собственных междоузельных атомов (I) в кластере компактные IC-кластеры переходят в стержнеобразные дефекты (rodlike), которые еще иначе называются {113} дефектами. Это предположение пока не доказано ни экспериментально, ни на основе квантовохимических расчетов. {113} дефекты наблюдаются после имплантации легких ионов, в частности ионов кремния или бора с невысокими дозами до 10¹⁵ см⁻² и отжигов при невысоких температурах до 750°С [34,71,84,85]. Они наблюдаются также при облучении электронным пучком с энергией, превышающей пороговую величину 200 кэВ, в просвечивающем электронном микроскопе [87-89]. {113} дефекты состоят из отдельных цепочек собственных междоузельных атомов, вытянутых вдоль направлений <110> на сотни и тысячи нанометров и залегающих в плоскостях {113}, за что и получили свое название. В ширину дефект растет за счет присоединения других <110> цепочек, пристраивающихся в направлении <332>. Размер дефекта в ширину варьируется от нескольких нанометров для мелких дефектов до сотен нанометров у крупных дефектов. Вектор Бюргерса {113} дефекта составляет а/25<116>, где а- постоянная решетки. Равновесную структуру {113} дефектов, повышенных (450°C), возникающих при температурах установил И расшифровал Такеда [90] высокоразрешающей методом электронной микроскопии (ВРЭМ). В дальнейшем равновесная структура {113} дефекта была подтверждена кватновохимическими расчетами [91,86]. Если структура ненарушенного кристалла кремния в сечении {110} состоит из шестизвенных колец, то в {113} дефекте структура состоит из комбинации пяти-, шести-, семи- и восьмизвенных колец, лежащих в плоскости {113} и чередующихся в определенном порядке в направлении <332>, и при этом не содержит оборванных связей [90,91,86]. Однако при низких температурах (~25°С) структура {113} дефекта в чистом Fz-Si на ранних стадиях формирования имеет вакансионную структуру, которая при дальнейшем взаимодействии с собственными междоузельными атомами (I) трансформируется в равновесную структуру {113} дефекта междоузельного типа. Это также указывает на то, что в

отсутствии значительной концентрации примеси кластеризация вакансий и I в плоскости {113} осуществляется совместно [75].

Кластеризация I в виде {113} дефектов и кинетика их роста детально описаны в работах Асеева, Фединой и соавторов [87-89]. В работах [34,35] показано, что с увеличением времени отжига плотность {113} дефектов уменьшается, а их размер растет, т.е. поведение системы подобно стадии Оствальдовского созревания. Однако, поскольку система открытая, и теряет I за счет стока на поверхность и ухода в объем, то процесс созревания {113} дефектов не консервативен, {113} дефекты метастабильны и распадаются при длительных термообработках. При этом концентрация междоузлий, запасенных в этих дефектах, падает в процессе термообработки со временем, тем быстрее, чем выше температура [34,71,85]. Скорость потери междоузлий из {113} дефектов имеет активационную зависимость от температуры с энергией активации 3.6-3.8 эВ [34,71]. Т.е. со временем отжига {113} дефекты распадаются, испуская при этом междоузлия. В [35,36] приводится характерное время отжига междоузлий, запасенных с дозой 5х10¹³см⁻², из {113} дефектов при температуре 800°С, равное 40 сек. Здесь необходимо помнить, что скорость отжига дефектов зависит от дозы и энергии имплантации [34]. С увеличением энергии имплантации, скорость падает примерно обратно пропорционально среднему проецированному пробегу (k₁₁₃~1/Rp) [71], т.е. скорость зависит от расстояния до поверхности образца. С повышением дозы имплантации растворение {113} дефектов в процессе отжига замедляется [92]. Это объясняется тем, что формируются более крупные протяженные дефекты, которые более стабильны и требуют более длительных отжигов ЛЛЯ растворения. Как будет подробно обсуждаться ниже, испускаемые при распаде {113} дефектов междоузлия ответственны за ускорение диффузии бора в кремнии на первых коротких стадиях отжига [34-36].

Энергия формирования, приходящаяся на один междоузельный атом кремния в {113} дефекте меньше, чем в первых кластерах [84,85]. Эта энергия

составляет 0.8 эВ/атом для мелких дефектов [78] и плавно спадает к своему асимптотическому значению 0.65 эВ/атом для крупных дефектов [84]. В работе [86] расчетами из первых принципов показано, что для совсем маленьких кластеров наиболее энергетически выгодна компактная конфигурация. С увеличением размера кластера более выгодной становится цепочечная конфигурация, вытянутая вдоль направления <110>. Для еще более крупных дефектов более выгодной конфигурацией является стыковка цепочек, лежащих в плоскости {113}.

Таким образом, показаны предпосылки для эволюции первых компактных IC-кластеров в протяженные стержнеобразные {113} дефекты.

§1.10 Дислокационные петли Франка и полные дислокационные петли.

Рассмотрим еще один тип протяженных дефектов, формирующихся при ТД — дислокационные петли (см. обзоры [93,87,84]). кластеризации Дислокационные петли наблюдаются после имплантации ионов кремния или других ионов с дозами 10¹⁴ см⁻² и выше после термообработок при температурах 850°С и выше, т.е. более высоких, чем температура формирования {113} дефектов. Дислокационные плоскостях {111}. Они петли лежат В подразделяются на дислокационные петли Франка (Frank) и полные дислокационные петли. Кроме того, петли делятся на междоузельные и вакансионные в зависимости от типа дефектов, в условиях пересыщения по которым формируются петли. Полные дислокационные петли междоузельного типа представляют собой экстра плоскость {111}, окруженную дислокацией, а в структуре полных петель вакансионного типа, соответственно, отсутствует одна плоскость {111}. Полные петли еще называют совершенными (perfect). Вектор Бюргерса полных петель составляет a/2<110>, где а- постоянная решетки. Дислокационные петли Франка отличаются наличием дефекта упаковки в плоскости петли. Поэтому петли Франка еще называются петлями с дефектом упаковки (faulted) или частичными (partial). Вектор Бюргерса петель Франка

составляет а/3<111>. Структура идеального кристалла в проекции (110) состоит из рядов шестизвенных колец, лежащих в плоскостях {111} и смещенных друг относительно друга в направлении (-1-12) на 1/3 периода. Эти ряды обозначаются как А, В, и С. Структура идеального кристалла обозначается как ABC ABC ABC... [94]. Дефект упаковки вычитания представляет собой нарушение этой последовательности за счет исключения одного ряда: ABC BC ABC. Дефект упаковки внедрения, соответственно, формируется за счет добавления лишнего ряда, например ABBC ABC. Структура дефекта упаковки внедрения в петле Франка была получена методом просвечивающей микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ) (см. например [95,93,87]).

В литературе имеются данные о том, что дислокационные петли (как полные петли, так и петли Франка) трансформируются из {113} дефектов. В подтверждение этому в [71] приводится изображение нескольких петель, выстроенных в линию в <110> направлении, и изображение длинного {113} дефекта, который в нескольких местах трансформировался в дислокационные петли. В работах [96] авторы проводили последовательные термообработки при T=800°С и следили за одними и теми же участками имплантированного кремнием образца. Авторы наблюдали уменьшение плотности {113} дефектов, и коррелированное с этим увеличение плотности дислокационных петель. Причем, начиная со второй термообработки, каждая дислокационная петля сформировалась на месте, где раньше был {113} дефект. Часть {113} дефектов растворилась. Часть трансформировалась в дислокационные петли как Франка, так и в полные в соотношении 70% и 30% соответственно. После первых 5 минут отжига наблюдались в основном {113} дефекты и в меньшем количестве дислокационные петли, причем за это время сформировалось около 40% всех дислокационных петель, наблюдаемых в дальнейшем. Авторы предположили, что И те петли. которые сформировались за первые 5 МИНУТ, трансформировались из {113} дефектов на ранней стадии. Однако в работах [97,98] было показано, что путем кластеризации тех же стержнеобразных

цепочек вдоль <110> направления, но только лежащих не в {113}, а в {111} плоскости, формируются {111}-дефекты [97,98]. {111}-дефект имеет структуру из чередующихся сдвоенных пар 5-звенных колец и одного 8-звенного [75,97,98], при этом отсутствуют оборванные связи. Вектор Бюргерса этого дефекта гораздо меньше, чем у дислокационной петли Франка. Эти {111}дефекты еще называются промежуточными дефектными конфигурациями (IDC - intermediate defect confuguration) [75,98]. Дислокационные петли формируются при более высоких температурах, чем {113} дефекты. Повышенная температура образования петель обусловлена тем, что собственные междоузельные атомы (I) должны преодолеть энергетический барьер (~1.3 эВ) на встраивание в узловое положение в плоскости петли [76], что обеспечивает образование полных и частичных дислокационных петель междоузельного типа, в то время как в плоскости {113} дефектов все позиции атомов — междоузельные.

В замкнутой системе ансамбль дислокационных петель развивается в соответствии с процессом Оствальдовского созревания [99]. При этом происходит диффузионный перенос собственных междоузельных атомов от более мелких растворяющихся дислокационных петель к соседним, более крупным растущим петлям. Средний радиус петель в процессе созревания увеличивается, а плотность петель падает [99,100]. Характеристики ансамбля дислокационных описываются теорией петель хорошо классической Оствальдовского созревания, представленной выше в уравнениях (1.17-1.21) [99]. В открытой системе этот процесс конкурирует с уходом собственных междоузельных атомов из ансамбля, что сопровождается общим растворением дислокационных петель. Рост междоузельных дислокационных петель сопровождается уменьшением энергии формирования, приходящейся на 1 собственный междоузельный атом [84,101]. Примерно начиная с диаметра петель 6-10 нм (что соответствует 500-1000 атомов, запасенных в петлях) энергия формирования дислокационных петель становится меньше, чем асимптотический предел E_f=0.65 эВ для крупных {113} дефектов [84]. Таким

образом, крупным {113} дефектам становится энергетически выгоднее трансформироваться в дислокационные петли, как экспериментально было показано в [96]. При этом для мелких петель Франка энергия формирования меньше чем у полных петель того же размера [84]. Это объясняет, почему концентрация мелких петель Франка больше, чем полных [96]. С ростом размера полных петель энергия формирования стремится к нулю [84]. Это означает, что повышенной энергией в таком дефекте обладают только те атомы, которые локализованы в ядре дислокации по окружности петли. А подавляющее большинство атомов, находящихся в плоскости дислокационной петли, не отличается от позиций атомов идеального кристалла. В дислокационной петле Франка междоузельного типа (І-типа) атомы, которые находятся в плоскости дислокационной петли, обладают повышенной энергией дефекта упаковки 0.027 эВ, поэтому энергия формирования для крупных дислокационных петель стремится к асимптотическому значению 0.027 эВ [84,101]. Таким образом, для крупных дислокационных петель энергетически выгодно трансформироваться из петель Франка в полные петли. Диаметр петли, при котором петли Франка и полные петли имеют одинаковую энергию, составляет 80 нм (5000 атомов в петле) [101]. Трансформация петли Франка І-типа в полную происходит за счет зарождения и проскальзывания сверху и снизу вдоль плоскости петли двух частичных дислокаций Шокли, в результате чего исчезает дефект упаковки [94, стр. 227].

Из литературы хорошо известно, что дислокационные петли Франка в кремнии способны сегрегировать атомы металлических примесей [95]. Сегрегация легирующей примеси бора показана на примере т.н. EOR-петель [47,102-104]. Эти дефекты возникают в конце пробега (End of range defects (EOR defects)) за границей созданного высокодозной имплантацией аморфного слоя [93]. В процессе термообработок происходит рекристаллизация аморфного слоя и за его границей возникает повышенная концентрация междоузельных атомов, что приводит к формированию EOR петель. EOR-петли являются
дислокационными петлями Франка междоузельного типа [93,102]. Сегрегация проявляется в виде узкого локального максимума на исходно однородном распределении концентрации бора [47,102-104]. При этом позиция максимума соответствует положению слоя EOR дислокационных петель [103,104]. В [103] аморфизация достигалась имплантацией мышьяка. Чтобы исключить версию химического взаимодействия бора с мышьяком эксперимент был повторен, но аморфизация достигалась имплантацией германия. Результат при этом был прежним. Чтобы окончательно исключить версию взаимодействия атомов бора и мышьяка в [103] был выполнен эксперимент без имплантации: мышьяк был осажден на сильно-легированный бором кремний. При этом сегрегация бора на границу с мышьяком не происходила, что подтверждает захват бора дислокационными петлями Франка. В [104] авторы сопоставили позиции максимумов на профилях бора с глубиной залегания различных протяженных дефектов. Авторы показали, что бор накапливается на дислокационных петлях, следуя за их расположением. Во-первых, в области среднего проецированного пробега (Rp), когда не достигнута аморфизация. Во-вторых, когда аморфизация достигнута, то бор накапливается за границей аморфизации на EOR-петлях. Втретьих, на дислокационных петлях в месте встречи фронтов несплошного захороненного аморфного слоя. Кроме того, авторы показали накопление бора и на {113} дефектах.

Таким образом, показана эволюция неравновесных дефектов, созданных имплантацией, начиная от мелких кластеров до стабильных протяженных дефектов — дислокационных петель Франка. Продемонстрировано, что протяженные дефекты способны сегрегировать на себя бор из раствора, приводя к его деактивации.

§1.11 Реакция Уоткинса.

Выше были рассмотрены процессы кластеризации собственных междоузельных атомов, сопровождающиеся формированием протяженных

дефектов. Далее рассмотрим квазихимические реакции с участием бора в кремнии. В первую очередь атомы бора в узловых положениях взаимодействуют с собственными междоузельными атомами по т.н. реакции Уоткинса. А именно, собственные междоузельные атомы вытесняют атомы бора из узловых позиций (В_s) в междоузельные (B_i) [105]:

$$I+B_s \to B_i \tag{1.39}$$

Уоткинс проводил облучение электронным пучком с энергией 1.5 МэВ при температуре 20.4К образцов кремния, легированных бором до концентрации ~1016 см-3. Электронный пучок генерирует собственные междоузельные атомы кремния, которые вступают в реакцию с узловым бором. Методом ЭПР спектроскопии (Электронный Парамагнитный Резонанс) Уоткинс установил наличие атомов бора в междоузельном положении. Эту реакцию вытеснения примеси из узла собственными междоузлиями Уоткинс обнаружил сначала для атомов алюминия в кремнии, а затем и для бора [105]. Уоткинс нашел, что алюминий вытесняется в тетраэдрическое междоузельное положение Al⁺⁺. Однако, конфигурация атома бора, вытесненного из узла — другая. Во-первых, междоузельный атом бора – нейтральный. Во-вторых, он находится и не в чистом тетраэдрическом положении, обладающем симметрией (T_d) , и не в гексагональном (D_{3d}). Междоузельный атом бора обладает пониженной симметрией (C_{lh}) . В работе предложено три возможных положения междоузельного атома бора в решетке кремния. Первое — на <111> связи между двумя атомами кремния (Si-B-Si), подобно междоузельному атому кислорода. Второе — на продолжении <111> связи (Si-Si-B_i) в положении, чуть смещенном от междоузельного тетраэдрического положения. Третье — в положении, смещенном от гексагонального междоузельного положения. Нейтральный междоузельный атом бора метастабилен и отжигается с энергией активации 0.6 эВ. В дальнейшей работе [106] показано, что более стабильны

заряженные состояния междоузельного атома бора. Методом спектроскопии глубоких уровней (DLTS) показано, что междоузельный атом бора является амфотерным: однозарядным донором (0/+) с уровнем энергии E_d=Ec-0.15 эВ и однозарядным акцептором (-/0) с E_a=Ec-0.45 эВ [106].

Современные расчеты из первых принципов дают различные варианты комплекса бора с собственным междоузельным атомом [83,107,48-51]. В этих работах авторы показали, что наиболее выгодное состояние получается не при вытеснении атома бора в междоузельное положение. В [83] авторы получили, что наиболее выгодным будет состояние, при котором атом бора остается в узле, а к нему подтягивается междоузельный атом кремния в тетраэдрическом междоузельном положении в продолжение связи <111> (Si-Bs-I Td). Авторы получили для этой конфигурации энергию связи E_b=1.0-1.1 эВ для нейтрального состояния. В дальнейших расчетах было показано, что нейтральное состояние метастабильно и практически при любом уровне Ферми (легировании) переходит в положительное или отрицательное зарядовое состояние (BsI⁺⁻) [107]. Авторы получили, что В положительно заряженном состоянии конфигурация комплекса по-прежнему тетраэдрическая. Т.е. комплекс состоит из отрицательно заряженного узлового атома бора и соседнего двукратно положительно заряженного тетраэдрического междоузельного атома кремния $(B_s^- + I^{++} \rightarrow B_s I^+ Td)$ [107]. Эта же основная конфигурация комплекса подтверждается и в аналогичных расчетах из первых принципов других авторов: в [48] с энергией связи 0.8-1.0 эВ, в [49] с энергией связи 0.9-1.03 эВ и в [50]. Конфигурации бора в тетраэдрическом (T) и гексагональном (H) междоузельном положениях обладают значительно большей энергией — на 0.7 и 0.9 эВ [107] или на 0.87 и 0.63 эВ [49], соответственно. Еще различают расщепленные конфигурации в направлении <110> и <001>, когда атом бора с междоузлием расположены в позиции узла в виде гантели [48,49]. Эти конфигурации обозначаются как BSi-X и BSi-S, соответственно. Кроме того, конфигурация и энергия комплекса зависит от его зарядового состояния

[107,48-50]. На основании расчетов из первых принципов подтверждается и тот факт, что комплекс бора с междоузельным атомом кремния может быть однозарядным донором и акцептором [107,50]. Получаемые в квантовомеханических расчетах результаты зависят от метода расчета. Так, например, в работах [51] методом молекулярной динамики с расчетом функционала плотности в приближении сильной связи (DF-TBMD) авторы получили другой результат. А именно, что основным состоянием является расщепленная конфигурация BSi-X с энергией связи E_b=0.43 эB [51].

Несмотря на некоторые количественные различия в расчетах и многообразие конфигураций комплекса B_sI можно сделать вывод, что в процессе реакции Уоткинса для атома бора не происходит чистого вытеснения в междоузельную позицию, а формируется подвижный комплекс бора с междоузельным атомом кремния (B_sI).

$$I+B_s \to B_s I \tag{1.40}$$

Этот высокоподвижный комплекс играет ключевую роль в ускоренной диффузии бора (см. §1.14).

§1.12 Бор — междоузельные кластеры (BIC).

Кластеризация атомов бора и собственных междоузельных атомов приводит к формированию бор-междоузельных кластеров (B_nI_m: Boron-Interstitials Clucters – BIC). Бор-междоузельные кластеры имеют слишком малый размер, чтобы наблюдаться прямым методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В литературе косвенные выводы о формировании BIC-кластеров делаются на основе экспериментов с дельталегированными сверхрешетками бора [34-39]. На кремнии эпитаксиальным методом выращивают чередующиеся тонкие слои, легированные бором до 10^{19} CM^{-3} (дельта-слои), концентрации разделенные более широкими

Затем, имплантацией ионов Si^+ слоями кремния. нелегированными в приповерхностную область создают неравновесный избыток собственных междоузельных атомов. В процессе дальнейших отжигов созданные дельталегированные слои уширяются за счет диффузии бора. Уширение профилей бора регистрируют методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ). В более глубокой области, где неравновесный избыток междоузлий отсутствует, происходит классическое диффузионное уширение дельта-слоев бора гауссова вида, что свидетельствует о том, что в диффузии здесь участвуют все атомы бора из дельта-слоев. В приповерхностной области профили дельта-слоев бора после отжига представляют из себя неподвижные центральные пики с уширениями по бокам в виде крыльев. Причем, уширение боковых крыльев в приповерхностной области более сильное, чем гауссово уширение дельта-слоев в глубине образца. Закрепление бора в центральном неподвижном пике связывается с формированием кластеров бора. Бор в кластерах электрически неактивен. Поскольку кластеризация бора наблюдается в приповерхностной области, где создано пересыщение по междоузельным атомам кремния, то в кластеризации бора участвуют и междоузельные атомы кремния. При этом формируются бор-междоузельные кластеры (BIC) [34-36,39]. В работах [34,108] показано, что кластеризация бора в условиях высокой концентрации собственных междоузельных атомов кремния может происходить даже тогда, когда концентрация бора в кремнии меньше равновесной растворимости бора в узловых позициях. Более сильное уширение профиля бора в приповерхностной области связывается с ускорением диффузии в неравновесных условиях обогащения по междоузельным атомам кремния и рассмотрено в §1.14 ниже. В работах [38,39] было показано, что в области имплантации ионов бора с малой энергией (1 кэВ и меньше) основная доля имплантированного бора остается электрически неактивной после отжига. Это объясняется формированием BICкластеров. В экспериментах [39,109] между созданным вблизи поверхности избытком междоузельных атомов кремния и захороненными дельта-слоями сверхрешеток бора был выращен промежуточный слой кремния, тоже сильно легированный бором, но более широкий, чем дельта-слои, шириной 50-300 нм. Добавление промежуточного слоя привело к подавлению ускоренной диффузии бора в захороненной сверхрешетке тем сильнее, чем больше интегральная концентрация узлового бора в промежуточном слое и чем меньше доза внедренных междоузельных атомов кремния [39]. Это связано с тем, что собственные междоузельные атомы захватываются в промежуточном слое бора, формируя там BIC-кластеры. В процессе роста BIC-кластеры служат источниками междоузельных атомов, поэтому ускорение диффузии все-таки наблюдается, хотя и меньшее чем без промежуточного слоя бора. При этом в самом промежуточном слое наблюдается повышенная диффузия и особенности в виде неподвижной центральной и подвижной боковой части профиля в виде крыла [39,109], которые ранее наблюдались для дельта-слоев и объяснялись той же кластеризацией бора и I в виде BIC-кластеров и ускоренной междоузлиями диффузией бора. В [109] для случая большой дозы имплантированного кремния и маленькой дозы бора в захороненном слое показано, что количество атомов бора в BIC-кластерах близко к количеству междоузельных атомов кремния. А в [39] для меньших доз имплантации и большей концентрации бора в захороненном слое найден состав BIC-кластеров с большим содержанием бора (B_nI_m, n>m). Таким образом, состав ВІС-кластеров зависит от локального соотношения концентрации бора и концентрации междоузельных атомов кремния. Временная зависимость отжига бор-междоузельных кластеров, найденная в [39,109], может быть описана в виде затухающей экспоненты с характерным временем, зависящим от температуры. В работе [110] авторы наблюдали дислокационные петли междоузельного типа, лежащие в плоскости {100} для случая имплантации ионов бора с малой энергией 500 эВ. Авторы предположили, что эти петли состоят как из междоузельных атомов кремния, так и бора. Однако, подобная форма кластеров не является характерной для других условий имплантации. Таким образом, прямых наблюдений BIC-

кластеров в литературе не представлено, а выводы об их формировании и свойствах слабо подтверждены экспериментально.

В работе [111] Pelaz с соавторами представил численную модель, описывающую кластеризацию бора. Кластеризация бора начинается с реакции Уоткинса и формирования бор-междоузельного комплекса с энергией связи 1 эВ (1.40). Далее, Zhu с соавторами на основании расчетов из первых принципов [83] предположили, что при наличии большой концентрации узлового бора (Bs) наиболее вероятной следующей реакцией может быть присоединение бор-междоузельного комплекса к узловому атому бора:

$$B_s I + B_s \to B_s B_i \tag{1.41}$$

При этом формируется энергетически выгодная пара бор-бор, которая имеет конфигурацию расщепленной в $\{100\}$ направлении гантели, расположенной на узле решетки кремния. При этом атомы бора имеют по одной связи друг с другом и по две с атомами кремния. А соседние атомы кремния имеют по 4 связи. Такая конфигурация обладает большой энергией связи 2.9 эВ. Она нейтральна и неподвижна. Авторы [83] считают, что с этой пары B_sB_i начинается кластеризация ВІС-кластеров. В тоже время, Pelaz с соавторами [111] полагают, что второй реакцией образования ВІС-кластеров является присоединение к комплексу B_sI еще одного междоузлия с энергией связи 1.2 эВ:

$$B_s I + I \to B_s I_2 \tag{1.42}$$

Авторы [111] считают BI₂ ключевым BIC-кластером. Дальнейшее присоединение к нему междоузельных атомов бора (B_i) приводит к формированию BIC-кластеров. Авторы подобрали энергии кластеров для присоединения атомов бора и междоузельного кремния к небольшим BIC-кластерам разного состава. При этом удается получить хорошее описание

моделью экспериментальных профилей захороненных дельта-легированных слоев бора после отжига. Состав BIC-кластеров был получен из моделирования как B₃I — B₄I [111]. В работе [40] практически в том же составе авторы промоделировали два пути кластеризации BIC-кластеров: с большим и с малым содержанием междоузельных атомов кремния. Авторы утверждают, ЧТО энергетически более выгоден состав BIC-кластеров с большим содержанием междоузельных атомов кремния (I), если они сформировались в условиях неравновесного пересыщения В растворе I, созданного, например, имплантацией. Однако, по мере эволюции кластеры теряют междоузельные атомы кремния в процессе отжига, и переходят в состояние с пониженным содержанием междоузельных атомов кремния. В случае малой концентрации междоузельных атомов в системе изначально реализуется кластеризация BICкластеров с пониженным содержанием междоузельных атомов кремния. В работе [41] было проведено моделирование кластеризации бора c междоузлиями в первые мелкие BIC-кластеры методом Монте-Карло с использованием энергий кластеров, полученных путем расчетов из первых принципов. В результате авторы получили, что в первые же доли секунд отжига формируются первые кластеры ВІ и ВІ₂. В последующем интервале времени от 10 до 10⁴ секунд формируются наиболее стабильные В₃I ВІС-кластеры. В целом, в работе также подтверждается, что сначала формируются ВІСкластеры, обогащенные собственными междоузельными атомами, и позднее, с задержкой формируются кластеры с большим содержанием бора.

Расчеты из первых принципов формирования первых ВІС-кластеров с разным составом по бору и междоузельным атомам кремния проведены в разных группах [42-44]. Авторы рассчитали энергии связи первых ВІС-кластеров в наиболее выгодных конфигурациях. В отличии от результатов, полученных из моделирования в [40], согласно расчетам [42,43], кластеры бора, не содержащие междоузельные атомы кремния, имеют запрет по энергии формирования. В [43] авторы сделали вывод, что ВІС-кластеры с содержанием

бора более 80% становятся несвязанными и имеют тенденцию распадаться, а кластер состава В₃Г имеет большую энергию связи и поэтому очень стабилен. Расчеты разных авторов в рамках одного метода (метод функционала плотности (Density Functional Theory (DFT)) хорошо согласуются друг с другом [42,43]. А вот энергии связи BIC-кластеров разного состава, рассчитанные из первых принципов [42], количественно отличаются от полученных из моделирования [40]. Тем не менее, качественно они имеют общие черты: с присоединением к ВІС-кластеру междоузельного атома кремния, энергия связи кластера становится более выгодной. С присоединением атома бора к ВІС-кластеру, уже содержащему собственные междоузельные атомы, энергия связи атомов в кластере также увеличивается. В [43] сделано обобщение, что присоединение к ВІС-кластеру собственного междоузлия І⁺⁺ или пары бор-междоузлие ВІ⁺ понижает энергию BIC-кластера примерно на 1 эВ на атом. В работе [44] авторы проводили моделирование первых BIC-кластеров методом сильной связи. Полученные конфигурации и их энергии формирования довольно значительно отличаются от полученных в [42]. Тем не менее, авторы получили, бора без что V кластеров междоузельных атомов кремния энергия формирования растет с добавлением атомов бора, а у кластеров с одним междоузельным атомом кремния энергия формирования понижается с добавлением бора в кластер. Эти выводы качественно согласуются с выводами, полученными в расчетах методом функционала плотности (DFT) [42,43]. Авторы [44] сделали вывод о том, что междоузельные атомы могут присоединяться к довольно крупным BIC-кластерам, состоящим из 5-6 атомов бора. Это дает возможность развиваться ВІС-кластерам как в преципитаты бора, так и в {113}-дефекты в зависимости от локальной концентрации междоузельных атомов [44]. В целом, расчеты из первых принципов подтверждают выводы о том, что BIC-кластеры формируются с повышенным содержанием междоузельных атомов (I), а в процессе отжига испускают I и переходят к составу с низким содержанием I [42].

Из представленного обзора по BIC-кластерам и протяженным дефектам можно сформулировать следующие выводы и требующие решения задачи. Вопервых, все экспериментальные подтверждения существования BIC-кластеров — косвенные. Во-вторых, ВІС-кластеры являются предшественниками как протяженных дефектов. Однако преципитатов, так И нет прямого подтверждения, что ВІС-кластеры с экспериментального повышенным содержанием атомов бора развиваются в преципитаты бора, а BIC-кластеры с повышенным содержанием междоузельных атомов кремния (по сути борсодержащие ІС-кластеры) развиваются в протяженные дефекты решетки типа {113} дефектов или дислокационных петель. Таким образом, варьируя концентрацию внедренных точечных дефектов относительно концентрации легирующего бора, можно от формирования протяженных дефектов перейти к преципитации. Хотя прямых экспериментов, направленных на выявление такого перехода, в литературе не описано, в следующем параграфе представлены имеющиеся к этому предпосылки.

§1.13 Формирование протяженных дефектов в кремнии с высокой концентрацией бора в узловых позициях.

Рассмотрим, как формирование протяженных дефектов ({113} дефектов и дислокационных петель Франка) зависит от наличия атомов бора в кремнии в узловых позициях.

В работах [87-89] Федина, Асеев и соавторы изучали формирование {113} дефектов при облучении электронами в высоковольтном микроскопе тонкого клиновидного образца кремния, термически окисленного с двух сторон. Поскольку коэффициент взаимодействия вакансий с окисленной поверхностью гораздо больше, чем у междоузлий, то в приповерхностной области возникает узкая зона стока междоузлий на поверхность - H_1 и более глубокая зона стока вакансий на поверхность — H_2 (H_2 > H_1). В приповерхностном слое между этими зонами (H_1 <H< H_2) вакансии стекают на поверхность, а междоузлия еще нет. В

результате здесь создается обогащение междоузельными атомами, И формируются {113} дефекты. Ближе к поверхности (H<H₁) все дефекты стекают на поверхность, и {113} дефекты не образуются. Глубоко от поверхности (H>H₂), где ТД дефекты не взаимодействуют с поверхностью, а рекомбинируют друг с другом (1.38), и {113} дефекты также не образуются. Авторы установили, что, с увеличением концентрации узлового бора, слой с {113} дефектами сдвигается к поверхности, т.е. уменьшаются и H₁ и H₂. При увеличении концентрации узлового бора в образце вплоть до ~10¹⁹-10²⁰см⁻³ концентрация {113} дефектов линейно растет, а инкубационный период формирования {113} дефектов исчезает [88,87]. Это свидетельствует о том, что в условиях стока вакансий на поверхность зародышами {113} дефектов служат атомы узлового бора. Авторы делают вывод, что процесс идет через формирование пар B_sI (1.40) и дальнейшее присоединение собственного междоузельного атома (1.42) с образованием В₃I₂. Дальнейшее присоединение собственных междоузельных атомов приводит к формированию {113} дефектов. Уменьшение длинны стока вакансий на поверхность (H₂) с увеличением концентрации легирующего бора, авторы связывают С эффективным захватом вакансии кластером B_sI в результате чего появляется реакция рекомбинации точечных дефектов на атомах узлового бора [87-89]:

$$I + B_s \to B_s I , B_s I + V \to B_s$$
(1.43)

, более эффективная чем прямая рекомбинация (1.38). Этим же объясняется падение скорости роста {113} дефектов в направлении <332> в аналогичных условиях в [89].

В работах [34,45,46] исследовались {113} дефекты в кремнии, созданные имплантацией Si⁺ и последующей термообработкой. При этом показано, что с увеличением концентрации бора в узлах до имплантации плотность созданных {113} дефектов и запасенных в них междоузлий уменьшается вплоть до

полного их отсутствия. Авторы связывают это с формированием сначала подвижной пары B_sI (1.40), а затем стабильного кластера из двух атомов бора (B_sB_i) (1.41), который является первым в цепочке реакций кластеризации атомов бора в ВІС-кластеры (см. §1.12). Поскольку собственные междоузельные атомы (I) тоже участвуют в формировании ВІС-кластеров, то уменьшается доля I, участвующих в формировании {113} дефектов, что и приводит к уменьшению их плотности [45,46]. Однако подтверждения этому не представлено.

В работе [47] авторы исследовали влияние бора в узловых позициях на формирование EOR дислокационных петель Франка. В [47] авторы показали, что с увеличением предварительной концентрации бора в узловых позициях $\sim 2 \times 10^{18}$ cm⁻³ концентрация вплоть ЛО EOR-петель сначала немного увеличивается. Можно при этом предположить, что зародышеобразование петель аналогично зародышеобразованию {113} дефектов происходит на атомах примеси бора и начинается с формирования комплекса B_sI₂ (1.42). С дальнейшим увеличением предварительной концентрации бора в узлах до 10¹⁹см⁻³ плотность дислокационных петель и концентрация собственных междоузельных атомов, запасенных в них, резко падают. При достижении концентрации бора 10²⁰см⁻³ ЕОR-петли Франка не формируются. Авторы [47] также предположили, что формируются ВІС-кластеры, которые захватывают междоузельные атомы кремния и таким образом конкурируют с зарождением петель. (См. комплекс B_sB_i (1.41)) Прямого подтверждения формирования BICкластеров авторы также не представили, как и в случае с {113} дефектами.

Таким образом, в присутствии узлового бора в кремнии наблюдается в разных условиях, как повышенная концентрация протяженных дефектов, так и наоборот — пониженная. Повышение концентрации протяженных дефектов связывается с их зарождением на атомах бора. Понижение концентрации протяженных дефектов связывается как с рекомбинации точечных дефектов на атомах узлового бора, так и с формированием ВІС-кластеров. Тем не менее, способность ВІС-кластеров вырасти, как в протяженные дефекты, так и в

преципитаты бора не доказана. Необходимые для каждого случая условия по локальной концентрации ТД и узлового бора не сформулированы.

§1.14 Диффузия бора в кремнии, ускоренная собственными междоузельными атомами.

Перенос атомов бора, растворенных в решетке кремния, происходит по диффузионному механизму. При этом атомы бора совершают хаотические прыжки в случайном направлении по узловым и/или междоузельным позициям. Поток атомов (*j*) пропорционален градиенту концентрации согласно закону Фика [112-114]:

$$j = -D\frac{dC}{dx} \tag{1.44}$$

где D — коэффициент диффузии бора.

Тогда концентрация в растворе меняется согласно нестационарному уравнению диффузии [112-114]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$
(1.45)

В зависимости от условий отжига коэффициент диффузии в (1.45) может быть постоянным или зависеть от координаты и времени. В обзоре [115] представлены ключевые факторы, от которых зависит коэффициент диффузии бора в кремнии. Во-первых, коэффициент диффузии зависит от температуры согласно зависимости Аррениуса с энергией активации E₀:

$$D_B = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_0}{kT}\right) \tag{1.46}$$

В обзоре [115, стр. 314, 426] приводится энергия активации E₀=3.4 эВ, в работе [116] приводится близкая величина E₀=3.566 эВ. Разброс энергии активации, представленный в обзоре [115, стр. 320] со ссылками на разных авторов,

Е₀=3.25-3.87 эВ. Уравнение (1.46) выражает т.н. собственный составляет коэффициент диффузии, который реализуется в условиях сравнительно невысокой концентрации примеси относительно концентрации собственных носителей в нелегированном кремнии (n_i(T)). Экспериментально установлено, что с увеличением концентрации примеси выше n_i коэффициент диффузии примесей в кремнии увеличивается (см. обзор [115] на стр. 318 и ссылки). Т.о., во-вторых, коэффициент диффузии зависит от концентрации примеси. Следующие выражения концентрационной зависимости коэффициента диффузии бора из работ [115,116], хорошо описывают экспериментальные данные, представленные в литературе:

$$D_{B} = 0.278 \cdot \exp\left(\frac{-3.40(eV)}{kT}\right) + \frac{p}{n_{i}} \cdot 0.23 \cdot \exp\left(\frac{-3.40}{kT}\right), [cm^{2}/sec]$$

$$D_{B} = 0.123 \cdot \exp\left(\frac{-3.566}{kT}\right) + \frac{p}{n_{i}} \cdot 4.21 \cdot \exp\left(\frac{-3.671}{kT}\right) + \left(\frac{p}{n_{i}}\right)^{2} \cdot 39.8 \cdot \exp\left(\frac{-4.373}{kT}\right)$$
(1.47)

где р — концентрация дырок в кремнии, созданная за счет легирования примесью бора, n_i — концентрация собственных носителей. Подробно выражение (1.47) выводится в [115, стр.373 (Appendix A)]. Такой вид зависимости обуславливается тем, что диффузия примеси в кремнии происходит с участием точечных дефектов, а они могут находиться как в нейтральном, так и в заряженном состоянии. Из-за этого с увеличением легирования (уровня Ферми) к диффузии по нейтральным точечным дефектам В'І⁰ (первый член в 1.47) добавляется диффузия с участием заряженных точечных дефектов. Для акцепторных атомов бора диффузия осуществляется с участием междоузельных атомов кремния, как будет представлено в параграфе ниже. Члены с (p/n_i) и $(p/n_i)^2$ в (1.47) соответствуют диффузии В'І⁺ и В'І⁺⁺, соответственно.

Оценка собственной концентрации носителей при температуре 900°С в соответствии с [115, стр. 301] составляет n_i=3E18 см⁻³. Типичные в диссертации концентрации бора в узлах составляют р~1E20 см⁻³. Тогда оценка коэффициента

диффузии в соответствии с (1.47) составляет D~2E-14 см²/сек. Эта величина коэффициента диффузии использована в главах 5 и 6 диссертации в качестве параметра моделирования.

Представленный выше обзор по диффузии бора сделан для условий с равновесной концентрацией точечных дефектов в кремнии. Как показано в §1.7, ионная имплантация создает неравновесные точечные дефекты. Повышенная концентрация точечных дефектов приводит к т.н. эффекту переходной ускоренной диффузии (Transient Enhanced Diffusion (TED)). Этот эффект был обнаружен, когда начали применять быстрые ламповые отжиги (Rapid Thermal Annealing (RTA)) имплантированной примеси с целью получения сверх-мелких переходов. При ЭТОМ было установлено, p-n ЧТО В первое время имплантированная примесь диффундирует быстрее, а co временем коэффициент диффузии спадает до равновесного значения (1.47). В работе [117] Fair с соавторами одними из первых описали экспоненциальный по времени спад коэффициента ускоренной диффузии бора с характерным временем 4.4 секунды. Коэффициент ускоренной диффузии зависит от температуры согласно той же зависимости Аррениуса (1.46) с энергией активации 2.0 эВ. В работе [118] Solmi с соавторами описали экспериментальные профили бора после имплантации и отжига с помощью коэффициента ускоренной диффузии (D_E) Ускоренной диффузии были подвержена только часть примеси бора. имплантированных атомов бора с концентрацией меньше C_E. Концентрация ускоренной диффузии (C_E) определялась по изгибу на профиле бора после отжига. По этому уровню С_Е от центрального неподвижного максимума шла ускоренная диффузия примеси бора в течение начального времени отжига т_Е. Концентрация ускоренной диффузии С_Е оказалась примерно на порядок ниже равновесной растворимости атомов бора в узловых позициях C_{sol} [118]. Для большого количества экспериментальных профилей бора авторы описали лиффузии параметры ускоренной экспоненциальными зависимостями Аррениуса (1.46) с энергией активации 2.5, -3.7 и 0.75 эВ для D_E, т_E и C_E,

соответственно [118]. Причиной ускоренной диффузии является неравновесное пересыщение концентрации междоузельных атомов кремния (I). После имплантации во время термообработок I запасаются в междоузельных кластерах (IC), бор-междоузельных кластерах (BIC), {113}-дефектах и дислокационных петлях. Все эти дефекты служат источниками неравновесных междоузельных атомов кремния для ускоренной диффузии.

Так, в работах [102,37] Bonafos с соавторами связывает ускоренную диффузию бора с междоузлиями, испускаемыми в процессе Оствальдовского созревания EOR дислокационными петлями Франка (см. §1.10 дефекты в конце пробега (End of range defects (EOR defects))). В работе [102] Bonafos с соавторами представили теоретическую зависимость пересыщения собственных междоузельных атомов от размера дислокационных петель Согласно этой зависимости Франка. пересыщение вокруг малых дислокационных петель (диаметром 5-10 нм) на порядок выше равновесной концентрации собственных междоузельных атомов. Для петель размером 50 нм пересыщение только в два раза превышает равновесную концентрацию. А для более крупных петель оно плавно спадает к равновесной концентрации. В [37] работе показано, что начальное пересыщение на стадии зародышеобразования дислокационных петель на 5 порядков выше равновесной концентрации междоузельных атомов. На стадии Оствальдовского созревания петель оно спадает и лишь в несколько раз превышает равновесную концентрацию. На основании этого можно сделать вывод, что ускорение диффузии пропорциональное пересыщению, создаваемому EOR дислокационными петлями Франка, должно быть невелико, примерно на порядок больше равновесного коэффициента диффузии. Между тем, авторы [37] наблюдают ускорение диффузии бора в 50 раз в первые секунды быстрого лампового отжига при 1000°С. Такое ускорение не может быть обусловлено дислокационными петлями, тем более, что авторы показали, что концентрация запасенных петлях междоузельных атомов В сохраняется на стадии

Оствальдовского созревания петель. Правдоподобное объяснение приводится в работе Robertson с соавторами [119]. Авторы при более низкой, чем в [102,37] температуре термообработки (750°С) наблюдали методом ПЭМ эволюцию EOR дефектов после рекристаллизации аморфного слоя кремния. Они наблюдали растворение {113} дефектов и рост дислокационных петель в течение отжига. При этом {113} дефекты растворялись в течение 2 часов, и в течение этого же времени наблюдалась ускоренная диффузия. Однако концентрация междоузельных атомов кремния (I), зафиксированных в {113} дефектах на первых стадиях термообработок в 3 раза меньше, чем прирост I на дислокационных петлях. Т.е. существует еще один источник I, не наблюдаемый ПЭМ. Авторы предположили, что мелкие междоузельные кластеры (Interstitial Clusters (IC) см. §1.8), растворяясь, обеспечивают и рост EOR дислокационных петель и ускоренную диффузию бора. По-видимому, ускорение диффузии бора на стадии сформировавшихся дислокационных петель невелико, поскольку стабильные петли невысокое пересыщение собственных создают междоузельных атомов кремния.

{113}-дефектов §1.9) В условиях формирования (см. ускоренная диффузия c их распадом [34-36,108], связывается сопровождаемым испусканием собственных междоузельных атомов. В этой серии работ Stolk с соавторами, во-первых, методом ПЭМ продемонстрировали эволюцию распада {113}-дефектов. А именно, спад плотности, рост размеров и общий спад концентрации собственных междоузельных атомов, связанных в {113}дефектах, т.е. испускание собственных междоузельных атомов в объем [34-36]. {113}-дефекты создавались неаморфизующей имплантацией ионов кремния с см⁻²) и термообработками. $(\sim 10^{14})$ невысокими дозами Во-вторых, на экспериментах с дельта-легированными сверхрешетками бора в тех же условиях формирования {113}-дефектов был определен коэффициент диффузии бора в зависимости от глубины образца [34,36,108]. При этом было установлено, что коэффициент ускоренной диффузии бора выше в дельта-слоях,

где был максимум введенных имплантацией I, а в глубине образца, куда не доходят междоузельные атомы, коэффициент диффузии остается равновесный. Было показано, что пересыщение концентрации собственных междоузельных атомов и, соответственно, ускорение диффузии может достигать трех порядков в условиях формирования {113}-дефектов [108]. Т.о. ускоренный коэффициент диффузии был связан с пересыщением собственными междоузельными атомами, испускаемыми {113}-дефектами.

В ряде работ было показано, что источником собственных междоузельных атомов для ускоренной диффузии могут быть бор-междоузельные кластеры (BIC см. §1.12) [120,39,109,72]. В работе [120] Zang с соавторами показали, что в случае имплантации ионов бора с дозой ниже порога формирования {113}дефектов, наблюдается ускоренная диффузия бора в отсутствии {113}дефектов. Авторы сделали предположение, что кроме {113}-дефектов может быть и другой источник ускоренной диффузии, связанный с ВІС-кластерами. Как было показано в §1.12, ВІС-кластеры формируются с повышенным содержанием собственных междоузельных атомов (I) и испускают I в процессе отжига [40-44]. В работе [39] Маппіпо с соавторами в экспериментах по диффузии на сверхрешетках с дельта-легированными слоями бора в кремнии показали, что в условиях формирования междоузельных кластеров (IC) и бормеждоузельных кластеров (BIC) диффузия ускоряется. Для формирования ICкластеров имплантация ионов кремния выполнялась с дозами ниже порога формирования {113} дефектов — 10¹³-10¹⁴ см⁻², и термообработки выполнялись 740°С. Чтобы сформировать при низкой температуре ВІС-кластеры. имплантация кремния выполнялась в широкий сильнолегированный слой кремния, расположенный перед сверхрешеткой. При этом диффузия бора ускорялась междоузельными кластерами (IC) примерно на 4 порядка выше равновесного значения, а BIC-кластеры ускоряли диффузию на 2-3 порядка в зависимости от дозы имплантации. Авторы сделали выводы о том, что сформировавшиеся BIC-кластеры испускают собственные междоузельные атомы кремния, пересыщение которых приводит к ускорению диффузии бора (TED). Авторы [109,72] пришли к таким же выводам.

Таким образом, в литературе показано, что диффузия бора ускоряется в пересыщения неравновесными собственными междоузельными условиях атомами кремния. Источником этого пересыщения могут быть как мелкие дефектные комплексы (IC, BIC), так и протяженные дефекты ({113} дефекты, дислокационные петли Франка). Механизм ускорения диффузии обсуждается в работах, посвященных квантовомеханическим расчетам из первых принципов. В литературе была распространена точка зрения, что междоузельный атом кремния вытесняет атом бора из узла в междоузельное положение по т.н. реакции Уоткинса (1.39). После чего атом бора мигрирует по междоузельным позициям с пониженной энергией миграции, т.е. с высоким коэффициентом диффузии. Этот механизм с вытеснением бора в междоузельное положение в англоязычной литературе называется «kick-out». Zhu с соавторами В квановомеханических расчетах из первых принципов показали возможную траекторию «kick-out» диффузии атома бора с участием междоузельного атома в нейтральном общем зарядовом состоянии B_s I⁺ [83]. Согласно этим расчетам, чтобы вытеснить атом бора из узла междоузельным атомом кремния («kickout») необходимо преодолеть барьер 1 эВ. После этого атом бора попадает в гексагональное междоузельное положение (H) с энергией на 0.4 эВ выше энергии пары B_sI до вытеснения. Мигрирует атом бора по гексагональным междоузельным позициям с энергией миграции 0.3 эВ через соответствующий барьер промежуточных тетраэдрических (Т) междоузельных позиций. Для обратной постановки в узел («kick-in») из гексагонального междоузельного положения атому бора необходимо преодолеть барьер 0.6 эВ. При этом снова образуется бор-междоузельная пара B_sI [83]. Аналогичную траекторию с близкими энергиями вытеснения «kick-out» 1.1 эВ, миграции 0.2 эВ (0.9 эВ (H) и 0.7 эВ (Т)) и постановки в узел 0.4 эВ Zhu получил для энергетически более выгодного в кремнии р-типа положительно заряженного комплекса B_s-I⁺⁺ [107].

Существует в литературе и точка зрения, что чистого вытеснения бора в междоузельное положение не происходит, а формируется комплекс бора с междоузельным атомом кремния (B_sI) (1.40), который диффундирует как целое [51,48,49]. Так, например, в работах [51] методом молекулярной динамики с расчетом функционала плотности в приближении сильной связи (DF-TBMD) Alippi с соавторами нашли диффузионную траекторию атома бора в кремнии. Согласно их расчетам атом бора в узловом положении неподвижен, пока к нему не подходит междоузельный атом кремния. Атомы формируют Si-B комплекс, который во времени меняет конфигурацию между основными близкими по энергии состояниями BSi-X, B_sI Td и BSi-S (см. §1.11). Наконец, атом бора выскакивает в междоузельное положение, но не диффундирует по нему как у Zhu в [83,107], а тут же попадает снова в соседнее узловое положение, вытесняя атом кремния. Вытесненный атом кремния, если не получил слишком большой импульс при замещении атомом бора, остается в соседнем междоузельном положении, снова формирует Si-B пару и способствует следующему скачку атома бора. Авторы [51] провели моделирование диффузии бора с участием собственного междоузельного атома для разных температур и нашли энергию префактор $d_{\rm B}^{0} = (1.1 \pm 0.4) \times 10^{-3}$ Em = (0.66 + -0.08)эΒ И см²/сек миграции коэффициента диффузии.

В работе [48] Windl с соавторами в расчете из первых принципов подтверждают концепцию согласованной диффузии пары B_sI как целого. Они рассчитали седловые точки перескока атома бора, связанного с междоузельным атомом кремния B_sI в разных зарядовых состояниях. Авторы нашли, что основным состоянием для нейтрального комплекса является B_sI^0 *Td* (см. §1.11). Через промежуточное состояние BSi-S атом переходит в метастабильную гексагональную (H) междоузельную позицию, преодолевая барьер 0.2-0.4 эВ. Однако между соседними (H) позициями атом бора проходит не напрямую, а снова через промежуточное состояние BSi-S, из которого атом бора может перейти в соседнюю (H) междоузельную позицию через барьер 0.1 эВ или

вернуться в основное состояние B_sI⁰ *Td*. Для положительно заряженного комплекса B_sI⁺ *Td* скачок может проходить с близкой вероятностью по двум траекториям. Во-первых, без промежуточных метастабильных состояний в соседнее $B_{s}I^{+}$ Td состояние через седловую точку с атомом бора посередине связи Si-B-Si с миграционным барьером 0.8-1.2 эВ. Во-вторых, через промежуточное BSi-S⁺ состояние, далее через седловую точку (H⁺) с барьером 1.0-1.3 в соседнее промежуточное BSi-S⁺ состояние и далее. Для отрицательно заряженного комплекса основным состоянием, как показали авторы [48], является BSi-X⁻. Атом бора перескакивает между соседними BSi-X⁻ состояниями через промежуточное метастабильное BSi-S⁻ состояние с барьером миграции 0.6-0.5 эВ. Таким образом, в работе [48] Windl с соавторами установили, что во всех рассчитанных траекториях диффузии атом бора остается связанным с междоузельным атомом кремния в пару B_sI в разных промежуточных конфигурациях.

В работе [49] Sadigh с соавторами сделали такой же вывод о совместной диффузии атома бора в паре с междоузельным атомом кремния B_sI. Авторы принципов провели расчеты ИЗ первых всех возможных ключевых конфигураций комплекса Si-B и получили, что основным состоянием является B_sI⁺ *Td*. Методом молекулярной динамики авторы установили, что при температурах 1200 и 1500К комплекс Si-B из более высоких по энергии конфигураций (H), (T), BSi-S быстро, в течении 0.5 пикосекунды переходит в основное состояние B_sI⁺ *Td*. Авторы нашли диффузионную траекторию атома бора через метастабильное (H⁰) состояние с энергией 0.63 эВ. Барьер для перехода из метастабильного (H^0) в основное $B_s I^+ Td$ состояние составляет 0.05 эВ, поэтому по метастабильному состоянию (H^0) атом бора не диффундирует, а быстро релаксирует в основное состояние. Таким образом, в диффузии участвует пара $B_s I^+ Td$, а общий барьер миграции составляет 0.68 эВ.

Из двух механизмов диффузии атомов бора с участием междоузельного атома кремния: либо по междоузельным позициям, либо связанным в паре B_sI, в

последнее время выбор склоняется в пользу последнего [51,48,49], однако окончательного доказательства в литературе не представлено. В настоящей работе задача установить механизм диффузии не ставится. В работе будет использован установленный в литературе и представленный в данном параграфе факт, что диффузия бора в условиях неравновесного пересыщения по концентрации междоузельных атомов кремния ускоряется.

В литературе установлено ускорение диффузии бора в условиях пересыщения неравновесными собственными междоузельными атомами. Установлено, что ЭТО неравновесное пересыщение создается мелкими междоузельными кластерами (IC, BIC), мелкими протяженными дефектами {113} и, в меньшей степени, дислокационными петлями Франка. В литературе представлены данные и о том, что в условиях формирования фазы бора в кремнии диффузия атомов бора — ускоряется. В работах [121,122] проводились эксперименты по ускоренной диффузии бора на сверхрешетках дельта-легированного бором кремния, аналогичные представленным выше экспериментам, где источником неравновесных междоузельных атомов являлись ІС-кластеры, 113 дефекты и ВІС-кластеры (см. выше в параграфе). В работах [121,122] осаждался слой с высоким содержанием бора на поверхности или вблизи поверхности кремния, и фиксировалось ускорение диффузии бора в захороненных сверхрешетках. Ускорение диффузии достигало примерно 5кратного значения по сравнению с равновесным коэффициентом, учитывающим концентрационную зависимость (см. (1.47)). Авторы сделали вывод, что в процессе термообработки формируется слой борида кремния, который является источником неравновесных *I*, в результате ускоряется диффузия бора. Этот эффект называется ускоренная бором диффузия (Boron Enhanced Diffusion (BED)) [121,122]. Авторы не установили в каком состоянии при этом находится борид кремния — в виде сплошного слоя или слоя преципитатов бора в кремнии. Вероятно, ускорение диффузии происходит в любом случае, когда слой выделяет неравновесные *I* в процессе отжига. Это может происходить как

за счет роста и увеличения объема фазы борида кремния, сопровождающееся вытеснением атомов кремния из решетки на границе с фазой. Испускание неравновесных *I* может также происходить за счет изменения состава борида кремния и обогащения фазы бором [122]. Таким образом, рост преципитатов бора или сплошного слоя бора в кремнии приводит к ускорению диффузии. Этот эффект послужил поддержкой автору при уточнении модели Оствальдовского созревания преципитатов в главе 6 диссертации.

Результаты диссертации позволяют выдвинуть предположение, что в условиях интенсивного роста преципитатов бора на стадии Оствальдовского созревания диффузия атомов бора в растворе вокруг преципитатов также ускоряется. Преципитация бора протекает В процессе длительных термообработок при высоких температурах. В этих условиях неравновесные дефекты, созданные имплантацией, уже на начальной стадии отжига прореагировали друг с другом и сформировали сначала мелкие комплексы, которые затем либо растворились, либо сформировали крупные протяженные дефекты. При неравновесное пересыщение ЭТОМ по концентрации междоузельных атомов кремния спало, и коэффициент диффузии бора должен стремится К равновесному. Однако, В условиях интенсивного роста преципитатов источником неравновесных междоузельных атомов являются сами преципитаты, что приводит к ускорению диффузии бора. Когда преципитат растет, увеличивается в размерах, он создает напряжения сжатия в решетке кремния вокруг себя и за счет этого испускает собственные междоузельные атомы (I). Когда преципитат растворяется, освобождающееся вокруг него пространство заполняется междоузельными атомами кремния. Таким образом, существует поток междоузельных атомов кремния от растущих преципитатов к растворяющимся. Эти междоузельные атомы встречаются со встречным потоком атомов бора от растворяющихся преципитатов к растущим. В результате формируются пары B_sI, которые обладают повышенным коэффициентом диффузии, как было показано в параграфе выше. Для учета

данного процесса в главе 6 диссертации в модель введена ускоренная преципитацией диффузия бора. Она имеет стандартную причину: повышенная локальная концентрация междоузельных атомов кремния. Как показано в главах 5 и 6 диссертации, ускоренная преципитацией диффузия бора — необходимый компонент для описания исследуемого эффекта пространственного расслоения ансамбля преципитатов бора — без ее учета расслоения в рамках модели Оствальдовского созревания не происходит.

§1.15 Обобщение нерешенных задач и постановка задачи.

В данном параграфе подытожены нерешенные в литературе задачи и из них сформулированы задачи диссертации. К экспериментальным задачам диссертации относится, во-первых, нахождение преципитатов бора и получение ансамбля преципитатов доказательств расслоения бора. Во-вторых, подтверждение гипотезы о двух конкурирующих механизмах кластеризации I в виде BIC-кластеров, приводящих либо к формированию протяженных дефектов, либо к формированию преципитатов и нахождение необходимых для этого условий. На основе имеющихся в литературе и полученных в диссертации экспериментальных данных решена задача построения количественной модели расслоения ансамбля преципитатов на стадии Оствальдовского созревания.

Общая проблематика, в рамках которой была выполнена данная работа, относится к самоорганизации ансамбля преципитатов в твердых телах. Современный уровень знаний в этой области невысок и не позволяет для произвольной системы в заданных условиях прогнозировать упорядочение или, наоборот, прогнозировать условия, необходимые ДЛЯ самоорганизации. Поэтому исследования процессов самоорганизации отталкиваются OT экспериментальных эффектов, обнаруженных зачастую случайно. В литературе накоплено много сведений о формировании слоистых распределений преципитатов в жидких и твердых растворах. В §1.1-1.3 литобзора рассмотрены примеры расслоения ансамбля преципитатов в различных системах. В литературе расслоение связывается с взаимодействием преципитатов на стадии Оствальдовского созревания, т.е. на стадии, когда концентрация в растворе падает, приближаясь к равновесной растворимости, и рост одних преципитатов идет за счет растворения соседних более мелких преципитатов. Одна из наиболее развитых моделей расслоения ансамбля преципитатов в твердых телах на стадии Оствальдовского созревания построена в работах Хайнига и Рейса для ансамблей преципитатов SiO₂ в кремнии и преципитатов силицидов металлов [19-23] (см. §1.6). Однако соответствия модели с экспериментальными данными авторы не продемонстрировали. Кроме того, в модель неправомерно заложено допущение о стационарности концентрации в растворе между преципитатами и исключена из рассмотрения средняя концентрация в растворе, которая упрощенно принимается равной равновесной растворимости. Это ставит под сомнение все результаты работы, в том числе и принципиальный вопрос о применимости модели Оствальдовского созревания для описания ансамбля преципитатов. Поэтому установление механизмов расслоения расслоения и построение модели хотя бы для отдельно взятой системы преципитатов является важной и нерешенной задачей на сегодняшний день. В настоящей диссертации ставилась задача установить механизм и построить модель расслоения ансамбля преципитатов бора в кремнии.

Связываемый с преципитацией бора эффект формирования квазипериодических флуктуаций на профиле полной концентрации бора в кремнии был обнаружен и систематически экспериментально исследован методом МСВИ в работах Мясникова, Тишковского и Ободникова с соавторами [28-31] (см. §1.3). Однако доказательств того, что эффект связан именно с расслоением ансамбля преципитатов авторы не представили. Расслаиваться, например, может твердый раствор по концентрации узлового бора [32,33]. Первой задачей было проверить эту версию о расслоении твердого раствора бора в кремнии. Она решена в главе 4 диссертации. Следующей задачей было доказать, что расслаивается ансамбль преципитатов бора и с этим связано

накопление бора в максимумах на МСВИ профилях. Эта задача решена в главе 5.

Несмотря на то, что бор является самой изученной примесью в кремнии детали его кластеризации остаются до конца не выяснены. В этой области есть ряд нерешенных задач, и первая их них — это визуализация BIC-кластеров. Их наличие подтверждается лишь косвенно на основе экспериментов с дельта легированными сверхрешетками бора [34-39] (см.§1.12) по виду профиля бора. Цепочка квазихимических реакций кластеризации бора и междоузельных (I) в ВІС-кластеры, приводящая кластеров кремния К формированию преципитатов, тоже достоверно неизвестна. Основные данные об этом получают на основе квантовохимических расчетов [40-44] (см.§1.12). В литературе приводятся предположения о двух возможных различных цепочках кластеризации, отличающихся повышенным содержанием I и повышенным содержанием бора в BIC-кластерах [40] (см.§1.12). ВІС-кластеры способны испускать I и приходить к составу с большим содержанием бора [40-44]. Однако, в условиях повышенной концентрации I в растворе BIC-кластеры способны захватывать I и развиваться в {113}-дефекты [44]. Т.о., анализ литературы показал, что цепочка кластеризации с повышенным содержанием I должна приводить к формированию BIC-кластеров, содержащих небольшую долю бора (по сути IC-кластеров (см.§1.8)), и далее к формированию протяженных дефектов ({113}-дефектов (см.§1.9) и дислокационных петель (см.§1.10)). Тогда как цепочка кластеризации с повышенным содержанием бора должна приводить к формированию обогащенных бором BIC-кластеров, которые в дальнейшем развиваются в преципитаты бора. В подтверждение этой привести экспериментальные работы, гипотезы можно В которых продемонстрировано уменьшение плотности {113} дефектов [34,45,46] (см.§1.9) и дислокационных петель Франка [47] (см.§1.10) с повышением концентрации бора в узловых позициях решетки кремния перед имплантацией. Авторы связывают это с формированием ВІС-кластеров, которые захватывают

междоузельные атомы кремния, и, таким образом, являются конкурирующими к формированию протяженных дефектов из ІС-кластеров. Однако доказательства формирования ВІС-кластеров в работах отсутствуют. Проверка гипотезы о том, что цепочка реакций, приводящая к формированию преципитатов, является конкурирующей по отношению к формированию протяженных дефектов в процессе имплантации ионов бора и термообработок, является задачей главы 4 диссертации. Для проверки этой гипотезы были реализованы условия, чтобы ВІС-кластеры вырастали до преципитатов бора, пригодных для наблюдения ПЭМ. Это позволило выявить условия, при которых, либо реализуется преципитация бора, либо формируются крупные протяженные дефекты – дислокационные петли Франка, на которые сегрегируется бор. В обоих случаях атомы бора являются электрически неактивными, поэтому можно говорить о двух каналах деактивации бора. Задачей главы 4 является экспериментально подтвердить наличие вышеупомянутых различающихся цепочек кластеризации. Установлено, как механизм кластеризации определяется локальным соотношением концентрации бора в узловых позициях до имплантации и концентрации междоузельных атомов кремния, введенных имплантацией.

Полученные в диссертации экспериментальные данные о формировании и расслоении ансамбля преципитатов бора, а также данные, известные из литературы, позволили сформулировать модель процесса. Задача построения модели расслоения рассмотрена в главах 5 и 6 диссертации. Основная идея, вытекающая из литературных данных, заключается в том, что расслоение ансамбля преципитатов происходит на стадии Оствальдовского созревания [17-23]. Также общеизвестно и общепринято теоретическое рассмотрение эволюции однородного ансамбля преципитатов на стадии Оствальдовского созревания, сделанное Лифшицем и Слезовым [24]. В главе 5 диссертации рассмотрена задача по адаптации теории Лифшица и Слезова [24] для неоднородного ансамбля взаимодействующих преципитатов С целью получения пространственного расслоения ансамбля преципитатов. Адаптация модели,

предлагаемая в данной работе, отличается от модели Хайнига-Рейса ансамбля преципитатов со стационарным диффузионным взаимодействием вида 1/r [19-23] (см.§1.6). Во-первых, в разработанной в диссертации модели решается диффузии нестационарная задача В трехмерном пространстве вокруг расположенных преципитатов. Во-вторых, хаотически напрямую, через граничное условие учитывается взаимодействие преципитата с концентрацией в растворе в его ближайшей окрестности. А через нестационарное диффузионное напрямую уравнение учитывается перенос примеси В растворе И, соответственно, взаимодействие соседних преципитатов. Таким образом, взаимодействие соседних преципитатов может отличаться от стационарного вида 1/r, но, тем не менее, корректно описываться моделью. В главе 5 модель сформулирована и применена к однородному ансамблю преципитатов бора в кремнии. Рассмотренной в главе 5 первой задачей является проверка корректности реализованной модели в сопоставлении с результатами теории Лифшица и Слезова для однородного ансамбля преципитатов. Вторая задача главы 5 — применить реализованную модель к неоднородному ансамблю преципитатов продемонстрировать И наличие или отсутствие пространственного расслоения. Далее полученный результат сравнить с результатами модели Хайнига и Рейса и обосновать причину таких больших расхождений для столь близких моделей. В главе 6 диссертации ставится задача дополнить модель описанием важных физических процессов, обусловленных имплантацией и неучтенных в модели Хайнига и Рейса: 1) - начальные условия состояния бора в растворе; 2) - кинетика формирования преципитатов и 3) неоднородный в пространстве коэффициент диффузии бора, ускоренный преципитацией. Дополнения основаны на известных литературных данных и 3-6) собственных экспериментах (см. ГЛ. И введены В модель феноменологическим образом. Прямое моделирование физических процессов, стоящих за этими дополнениями, находится за рамками данного исследования. Дальнейшей задачей главы 6 диссертации является демонстрация способности

реализованной дополненной модели Оствальдовского созревания описать пространственное расслоение ансамбля преципитатов бора в кремнии и формирование квазипериодических максимумов на профиле полной концентрации бора. Для этого решены следующие подзадачи. Проведен детальный анализ введенных дополнений, обусловленных влиянием дефектов, и обоснована роль каждого в процессе расслоения. С учетом сделанных дополнений предложена модель расслоения в рамках модели Оствальдовского созревания. Результаты модели сопоставлены с широким набором полученных в литературе и диссертации экспериментальных данных, таких как профили полной концентрации бора, концентрация бора в растворе, концентрация и размер преципитатов в ансамбле, т.е. продемонстрировано, что модель способна эффект с хорошей описать расслоения степенью совпадения С экспериментальными данными.

Глава 2. Методика исследования.

§2.1 Анализ протяженных дефектов структуры методами просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии (ПЭМ, ВРЭМ).

Для изучения постимплантационных дефектов структуры в кремнии в диссертации использованы методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [123-125], в том числе высокого разрешения (ВРЭМ) [126].

В электронном микроскопе [124] формируется пучок высоко-энергетичных (100-1000 кэВ) электронов и пропускается через исследуемый образец на просвет, где пучок испытывает отражения от плоскостей кристаллической решетки. При этом на выходе из образца формируются дифрагировавшие пучки электронов, отклоненные на определенный угол дифракции от основного пучка, не подвергшегося дифракции. Прошедшие через образец пучки собираются объективной и промежуточной линзой с меняющимся фокусным расстоянием. Если фокусное расстояние промежуточной линзы настроено на фокальную плоскость объективной линзы, то наблюдается дифракционная картина. Если фокусное расстояние промежуточной линзы настроено на выходную поверхность образца, формируется увеличенное изображение образца. то структуры Апертурная диафрагма в фокальной плоскости объективной линзы позволяет формировать изображение из выбранных дифрагированных пучков.

В кинематическом приближении дифракции [123-125], выполняющемся в тонких кристаллах, электронный пучок испытывает лишь однократное отражение. Направления дифракции (0) удовлетворяют т.н. условию Брэгга, при котором разность хода пучков, отраженных от соседних плоскостей для данной системы плоскостей, равна целому числу длин волн:

, где θ — угол дифракции, d — межплоскостное расстояние, λ — длинна волны электрона и п — целое число. Эквивалентное условие дифракции Лауэ:

$$(k' - k) \cdot a = h, K' \cdot b = k, K' \cdot c = l$$
 (2.2)

где a,b,c - базисные вектора решетки, K'=k'-k - изменение волнового вектора падающей волны при отраженнии от системы плоскостей {h,k,l}. Согласно условию Лауэ, дифракция идет в направлении вектора обратной решетки (**g**):

$$K' = g = ha + kb + lc \tag{2.3}$$

где *a*, *b*, *c* - базисные вектора обратной решетки.

Если элементарная ячейка решетки не примитивная, то учет интерференции от атомов элементарной ячейки дает т. н. структурный фактор, который может привести к погасанию некоторых разрешенных рефлексов дифракции или, наоборот, появлению рефлексов, запрещенных в примитивной ячейке.

При увеличении толщины просвечиваемого кристалла применяется динамическая теория дифракции [123]. При этом необходимо учитывать эффекты переотражения дифрагированной волны обратно и интерференцию прямой и дифрагированной волны. Возникает динамический эффект изменения интенсивности прямого и дифрагированного пучков наподобии стоячих волн (биений) с периодом равным длинне экстинкции для прямого (ξ_0) и дифрагированного (*ξ*₀) пучка. Длинна экстинкции характеризует толщину, на которой прямой пучок отражается в дифрагированный или обратно. В приближении динамическом большинство расчетов интенсивности дифрагированного пучка проводится в т. н. колонковом приближении [123], в котором амплитуда выходящей волны определяется вкладом всех ячеек по толщине образца, лежащих в цилиндре с радиусом, равным нескольким зонам

Френеля. В результате интенсивность проходящего электронного пучка осциллирует по глубине фольги образца как:

$$I_{g} = \frac{\pi^{2}}{\xi_{g}^{2}} \frac{\sin^{2}(\pi ts)}{(\pi s)^{2}}$$
(2.4)

где t — толщина кристалла, s — параметр отклонения от точной дифракции по Брэгу:

$$K' = k' - k = g + s$$
 (2.5)

Это приводит к возникновению полос толщинных контуров в клиновидном кристалле с периодом 1/s, т. е. полосы тем чаще, чем больше отклонение от точной дифракции.

Дифракционный контраст возникает при введении апертуры, которая пропускает либо прямой, либо дифрагированный пучок. В первом случае возникает светлопольное, во втором — темнопольное изображение [123]. Частным случаем темнопольного режима является т. н. слабый пучок (Weak Beam Dark Field (WBDF)). В этом режиме наклоном образца устанавливается большое отклонение от точной дифракции s в (2.5). Если апертурная диафрагма пропускает прямой и дифрагированный пучок, то формируется т. н. фазовый контраст, в котором получают изображение с высоким разрешением (ВРЭМ). В результате сложения двух пучков распределение интенсивности принимает вид:

$$I = 1 + R^2 - 2R\sin\left(\frac{2\pi x}{d} - \pi st\right)$$
(2.6)

где $R^2 = I_g$ из (2.4), d — межплоскостное расстояние в кристалле. Т.е. интенсивность фазового контраста осцилирует с периодом d, которую можно наблюдать на изображении, если позволяет разрешающая способность микроскопа.

Рассмотрим наблюдение в дифракционном контрасте протяженных дефектов решетки, таких как дислокационные петли Франка и полные дислокационные [123,124]. Дефект петли упаковки В дислокационной петли Франка характеризуется тем, что части кристаллической решетки выше и ниже плоскости дефекта идентичены по параметрам и ориентировке, но смещены на постоянный вектор $R = \frac{1}{3} \langle 111 \rangle$. Это смещение приводит к появлению в амплитуде рассеянной волны дополнительного фазового множителя $\exp(-i\alpha)$, где $\alpha = 2\pi g R$. Т.о. наблюдение дефекта возможно в тех рефлексах, где $gR \neq 0$. Кроме того на наклонных к поверхности петлях Франка наблюдаются толщинные контуры, Полные (2.4). петли характеризуются Бюргерса аналогичные вектором **b**=a/2<110>. Идентификация полных петель (т. н. **gb**-анализ) основана на поиске рефлексов в которых петли не наблюдаются (gb=0). Сравниваются изображения в двух перпендикулярных рефлексах, например, g=(220) и g=(-220). В одном рефлексе петли наблюдаются, в другом — нет.

§2.2 Измерение пространственного распределения концентрации электрически активных атомов бора методом эффекта Холла.

Для определения распределения по глубине концентрации электрически активных атомов бора в настоящей работе использовался метод измерения эффекта Холла и электропроводности в сочетании с послойным стравливанием. измерения Осуществлялись стационарных напряжений при пропускании постоянного тока. Для измерений использовалась 6-контактная классическая схема [127,128]. Соотношение расстояний между сигнальными и токовыми контактами 1:3. Магнитное поле не превышало прикладывалось перпендикулярно направлению тока и планарной поверхности образца. Принципиальная схема установки представлена на рис. 2.1.



Рис. 2.1 Принципиальная схема установки измерения эффекта Холла и электропроводности.

Образцы для холовских измерений представляли собой пластины кремния, сильно легированные бором до концентрации ~ 10²⁰ см⁻³. При таких уровнях легирования и при комнатных температурах измерения концентрация дырок в полупроводнике равна концентрации электрически активных акцепторов [128,129 стр.64, 130]. Кроме того, в сильно легированных полупроводниках холл-фактор

равен еденице [128,129]. Тогда по измеренным ЭДС Холла и проводимости находится эффективная слоевая проводимость (σ_{eff}), эффективная слоевая концентрация носителей (n_{eff}), и эффективная холловская подвижность (μ_{eff}) следующим образом [127,128]:

$$\sigma_{\text{eff}} = L_{\sigma} / W * I / U_{\sigma}$$

$$n_{\text{eff}} = 1 / e * B * I / U_{h}$$

$$\mu_{\text{eff}} = \sigma_{\text{eff}} / e / n_{\text{eff}}$$
(2.7)

Где L_о – расстояние между продольными контактами для измерения проводимости (см. рис.4), W – ширина образца, I – ток через образец, U_σ - напряжение между продольными контактами для измерения проводимости, U_h – ЭДС Холла, е – заряд электрона. В случае однородного распределения примеси по глубине образца концентрация носителей И эффективная эффективная слоевая слоевая произведением соответствующей объемной проводимость являются характеристики на толщину образца (D). И, соответственно, эффективная холловская подвижность соответствует объемной холловской подвижности:

 $n_{eff} = n * D$

$$\sigma_{\rm eff} = \sigma * D$$

 $\mu_{\rm eff} = \mu \tag{2.8}$

В случае неоднородных по направлению магнитного поля образцах при достаточно плавном пространственном изменении по глубине уровня Ферми удовлетворительное описание электропроводности и эффекта Холла в достигается заменой реальной системы рядом параллельно расположенных невзаимодействующих (i). В эффективные слоев ЭТОМ случае слоевые свободных проводимость И концентрация носителей заряда являются интергальной характеристикой всех проводящих слоев и выражаются следующим

образом [127,128]:

$$\sigma_{eff} = e \sum n_i \mu_i D_i = e \sum \sigma_i D_i$$

$$n_{eff} = \frac{\left(\sum n_i \mu_i D_i\right)^2}{\sum n_i \mu_i^2 D_i} = \frac{\left(\sum \sigma_i D_i\right)^2}{\sum \left(\frac{\sigma_i^2}{n_i}\right) D_i}$$
(2.9)

где n_i, µ_i и **σ**_i – концентрация, подвижность носителей и проводимость в слое толщиной D_i.

Профиль распределения концентрации носителей по глубине находился методом послойного стравливания. В нем, зная толщину стравленного слоя и считая стравленный слой квази-однродным на данной толщине, по эффективным слоевым концентрации и проводимости до и после стравливания можно восстановить объемные концентрацию и проводимость данного слоя [128] с помощью соотношений (2.9). В случае если подвижность носителей одинакова по глубине, то соотношения (2.9) упрощаются:

$$\sigma_{\rm eff} = \Sigma \sigma_{\rm i} D_{\rm i}$$

$$n_{\rm eff} = \Sigma n_i D_i \tag{2.10}$$

В этом случае профили объемной концентрации и объемной проводимости находятся дифференцированием, соответственно, профилей эффективной слоевой концентрации и слоевой проводимости (2.10). В исследуемых образцах ЭДС неэквипотенциальности была примерно на порядок больше полезного сигнала ЭДС Холла. Чтобы исключить ЭДС неэквипотенциальности, ЭДС Холла определялась как разность напряжений на холловских контактах в двух противоположных направлениях магнитного поля. Последовательное удаление слоев кремния толщиной примерно 500А выполнялось с помощью анодного окисления. Толщина окисла при этом составляла примерно 1200 А и контролировалась на эллипсометре. После чего окисел снимался в плавиковой кислоте и измерялась следующая по глубине точка.
Глава 3. Концентрация электрически активных атомов бора в кремнии в области формирования квазипериодических флуктуаций полной концентрации бора.

В данной главе представлены результаты экспериментального исследования распределения по глубине концентрации электрически активного бора (**Bs** — атомов бора растворенных в узловых позициях в решетке кремния) в области формирования квазипериодических флуктуаций по глубине полной концентрации бора. Основной задачей этого исследования было установить в каком состоянии (электрически активном или неактивном) находятся атомы бора в области формирования максимумов на профиле полной концентрации бора (**Btot**) (рис.1.7 в §1.3 литобзора).

Исследуемые образцы были подготовлены в том же режиме, что и в работе [28], в которой впервые обнаружено квазипериодические флуктуации полной концентрации бора (рис.1.7 в §1.3 литобзора). Пластины КЭФ-7.5(100) были предварительно легированы бором до концентрации $C_{Bo}=2.5 \cdot 10^{20}$ см⁻³ методом диффузии с поверхности при T=1150°C в течение 25 минут на глубину примерно 1.5 мкм. Затем эти пластины и контрольные образцы без предварительного легирования бором были облучены ионами B⁺ с энергией 180 кэВ и дозой D=1·10¹⁶см⁻². Далее образцы отжигались при температуре 900°C в течение 1 часа в атмосфере азота.

На рисунке 3.1,а представлено распределение слоевой концентрации носителей (дырок Ns) по глубине в образце сразу после предварительного легирования. Измерения выполнялись методом Холла в сочетании с послойным стравливанием. Полыми и заполненными квадратами (\mathbf{B}_0) представлены измерения, сделанные на двух парах холловских контактов в одном образце в классической шестиконтактной геометрии. Линией представлена линейная аппроксимация данных, усредненных по этим двум парам контактов. Из наклона этой кривой можно получить объемную концентрацию носителей, т.е.

объемную концентрацию бора в узлах (C_{Bo}). Она составляет $C_{Bo}=2.2\cdot10^{20}$ см⁻³. На глубине более 1 мкм концентрация бора несколько падает, что соответствует фронту легирования. Слоевая концентрация носителей В образце с предварительным легированием была усреднена по двум парам холловских контактов и численно продифференцирована по координате х. На рис.3.1,с профиль представлен результирующий объемной полыми квадратами концентрации бора в узлах, и линией — тот же профиль после сглаживания. По разбросу экспериментальных точек можно оценить погрешность измерения объемной концентрации около 20%. Таким образом, концентрация бора в узлах в предварительно легированном образце составляет C_{B0}=(2.2±0.3)·10²⁰ см⁻³. Полная концентрации бора в аналогичном образце, измеренная методом МСВИ в [28] (см. рис.1.7 в §1.3 литобзора), составляет С_{втот}=2.5·10²⁰ см⁻³, что в пределах погрешности соответствует найденной концентрации бора в узлах. Таким образом, показано, что после предварительного легирования весь введенный бор является электрически активным, т. е. занимает узловые позиции.

На рисунке 3.1, в представлено распределение слоевой концентрации носителей (дырок Ns) по глубине в образце, содержащем квазипериодические флуктуации (т.е. предварительного полной концентрации бора после легирования с последующей имплантацией ионов бора и отжигом при 900°С). Полыми и заполненными кружками (Bs final) представлены измерения, сделанные на двух парах холловских контактов в одном образце в классической шестиконтактной геометрии. Линиями представлены линейные аппроксимации усредненных по этим двум парам контактов данных. На кривой можно выделить 3 участка с разными наклонами. На глубине 1 мкм и более наклон соответствует концентрации бора в узлах C_{Bs}=1.5·10²⁰ см⁻³. Это соответствует фронту предварительного легирования (сравните с $C_{Bs}=1.4 \cdot 10^{20}$ см⁻³ на рис.3.1,а). В средней части наклон кривой соответствует C_{Bs}=1.3·10²⁰ см⁻³. Это меньше, чем предварительного легирования. Для сравнения приведена после сразу пунктирная линия с наклоном, соответствующим C_{Bs}=2·10²⁰ см⁻³, примерно как при предварительном легировании. Четко видно, что расхождение находится за пределами погрешности.



Рис.3.1 Распределение по глубине слоевой концентрации носителей (а) — сразу после предварительного легирования; (b) — после предварительного легирования, последующей имплантации ионов бора и отжига. (c) — объемная концентрация бора в узлах, полученная дифференцированием кривых (а) и (b).

В приповерхностной области до глубины ~0.2 µm наклон профиля слоевой концентрации дает объемную концентрацию носителей ~3.7x10²⁰ см⁻³, которая значительно превышает полную концентрацию бора ~2.5x10²⁰ см⁻³ на

данном участке, измеренную методом МСВИ (рис.1.7,b). Это расхождение можно объяснить тем, что концентрация носителей находилась из ЭДС Холла в предположении существования только одного типа носителей р-типа, создаваемых однозарядной акцепторной примесью бора. Можно предположить, что имплантация и отжиг приводят к появлению небольшой концентрации неосновных носителей п-типа возле поверхности. Тогда, если проводимость в слое осуществляется одновременно основными носителями р-типа И носителями n-типа, то эффективная концентрация зависит от их концентрации и подвижностей как [128]:

$$p_{eff} = \frac{(p\mu_p + n\mu_n)^2}{p\mu_p^2 - n\mu_n^2} = \frac{p \cdot \left(1 + \frac{n}{p} \frac{\mu_n}{\mu_p}\right)^2}{1 - \frac{n}{p} \frac{\mu_n^2}{\mu_p^2}}$$
(3.1)

Поскольку подвижность неосновных носителей-электронов больше, чем у основных дырок, например в 10 раз, то присутствие небольшой концентрации электронов, например в 100 раз меньшей чем дырок, приведет к эффективному увеличению концентрации дырок, согласно (3.1). Если электронов будет еще чуть больше, то изменится эффективный тип носителей, измеряемый в эксперименте. После имплантации и термообработки остаточные дефекты решетки могут привести к появлению возле поверхности проводимости, обусловленной неосновными носителями-электронами. Это может завысить измеряемую эффективную концентрацию дырок возле поверхности. Подобный эффект наблюдался и в других работах, где аналогичным образом измерялся профиль концентрации электрически активных атомов бора после высокодозной имплантации бора и отжига — измеренная эффективная концентрация носителей вблизи поверхности превышает полную концентрацию [118,131-133]. В данной диссертации этот эффект бора подробно не исследовался и приповерхностные точки с высокой концентрацией были

исключены из рассмотрения.

Аналогично предыдущему образцу слоевая концентрация носителей в готовом образце была усреднена по двум парам холловских контактов и продифференцирована ПО координате X. Ha рисунке 3.1.c численно заполненными кружками представлен результирующий профиль объемной концентрации бора в узлах. Оборванной линией представлен профиль после сглаживания, поскольку приповерхностные точки этого профиля были исключены из рассмотрения. Из сопоставления профилей видно, что в имплантированном образце в области среднего проецированного пробега имплантации Rp=0.56 мкм после отжига устанавливается концентрация бора в $(C_{Bs}=1.3\cdot10^{20} \text{ cm}^{-3})$ ниже уровня предварительного легирования узлах (C_{во}=2.5·10²⁰ см⁻³), но выше, чем равновесная растворимость бора в узлах при температуре 900°С (С_{sol}=6-9·10¹⁹ см⁻³ [61,62]). В главах 5,6, посвященных моделированию преципитации бора показано, что это объясняется влиянием размера преципитатов бора в ансамбле на концентрацию в растворе, находящуюся в равновесии с преципитатами (т. н. соотношение Гибса-Томсона (1.9, 1.16)).

Таким образом, установлено, что в образце с квазипериодическим распределением примеси бора (рис.1.7,b) концентрация бора в узловых позициях значительно меньше полной концентрации бора, т.е. бор в максимумах находится в электрически неактивном состоянии. Это косвенно указывает на наличие преципитатов в области формирования максимумов.

В контрольном образце без предварительного легирования профиль электрически активного бора (**Bs**) методом послойного стравливания не измерялся. Вместо этого была сделана оценка **Bs** с использованием профиля полной концентрации бора (**Btot**) после имплантации и отжига при T=900°C, полученном методом МСВИ в [28-31]. Сначала была измерена температурная зависимость слоевой концентрации носителей (**Ns**) в диапазоне температур

113

отжига от 600 до 1200°С в течение 1 часа. Измерения проводились методом измерения эффекта Холла на поверхности образца без травления. Полученные данные приведены в таблице 3.1 и представлены на рис.3.2,а заполненными кружками, соединенными пунктирной линией. Для каждой точки на рисунке стрелкой показано ее значение. На рис.3.2,а видно увеличение слоевой концентрации носителей Ns (т.е. интегральной концентрации (дозы) Bs) с ростом температуры. На рис.3.2, а полыми значками представлены полученные из литературы данные доли электрически активного бора, нормированной на максимальное значение [133-135]. Эти данные были получены в несколько отличающихся условиях имплантации и отжига (E=70 кэB, D=1x10¹⁶ см⁻² t=35 мин [133]; E=150 кэB, D=3x10¹⁵ см⁻² t=30 мин [134]; и E=150 кэB, D=2x10¹⁵ см⁻² t=30 мин [135]), тем не менее рост кривой активации наблюдается в том же температурном диапазоне 800-1000°С (см. рис.3.2,а). Как можно видеть из таблицы 3.1, при температурах 1000-1200°С слоевая концентрация носителей Ns~1.3x10¹⁶ см⁻² превышает дозу имплантированного бора D= $1x10^{16}$ см⁻². Это расхождение превышает погрешность измерения слоевой концентрации носителей (<5%) и, по-видимому, имеет ту же причину, что и эффективное увеличение Холловского сигнала на поверхности в присутствии двух типов носителей, обсуждаемое выше. Этот эффект известен в литературе: в работах [132,133,136] также приводятся табличные данные слоевой концентрации носителей выше дозы имплантации. Точного объяснения этого эффекта не приводится, лишь в [133] даются общие соображения о том, что Холл фактор может отличаться от 1 в силу различия холловской и дрейфовой подвижностей. В дальнейшем будет рассматриваться диапазон более низких температур 600-900°С, для которого были измерены МСВИ профили.

Таблица 3.1 Температурная зависимость слоевой концентрации носителей (Ns) и полученная из нее объемная концентрация электрически активного бора в

узлах (**Bs**).

T°C	600	700	800	900	1000	1075	1200
Ns, cm^{-2}	$3x10^{14}$	$9.3 x 10^{14}$	1.7×10^{15}	5x10 ¹⁵	1.3x10 ¹⁶	1.3x10 ¹⁶	1.2×10^{16}
C_{Bs}, CM^{-3}	3.3x10 ¹⁸	1.2×10^{19}	2.8x10 ¹⁹	1.1×10^{20}			

Профиль распределения имплантируемого бора в контрольном образце сразу после имплантации представлен на рис.3.2, b пунктирной линией (Btot as implanted). Он не изменяется за время отжига в диапазоне температур 600-800°С. Профиль распределения полной концентрации бора после отжига при T=900°С представлен сплошной линией (Btot900). Чтобы получить профиль электрически активного бора, от профиля полной концентрации бора обрезалась верхняя часть, таким образом, чтобы интеграл под полученной кривой был равен слоевой концентрации носителей (Ns) для данной температуры, показанной соответствующей стрелкой рис.3.2,а на И представленной в таблице 3.1. Значения слоевой концентрации носителей (Ns) также приводятся на рис.3.2, b ниже соответствующей горизонтальной кривой, характеризующей оценку концентрации электрически активных атомов бора в узлах (**Bs**) при данной температуре. Полученные таким образом оценки концентрации атомов бора в узлах (**Bs**) представлены на рис.3.2, с в зависимости от температуры и сопоставлены с известными в литературе данными равновесной растворимости атомов бора в узлах [61,62,137]. Видно, что в целом полученные данные хорошо согласуются с литературными. Превышение концентрации бора в узлах над равновесной растворимостью при температуре 900°С согласуется с данными литературы для близких условий имплантации и отжига [132,138].



Рис.3.2 Температурная зависимость электрической активации бора В контрольных образцах после имплантации бора с E=180 кэB, D=1x10¹⁶ см⁻² и отжига в течение 1 часа. (а) - слоевая концентрация носителей (Ns) в сопоставлении с нормированными данными из литературы, полученными в профили полной концентрации близких условиях. (b) ____ бора после имплантации (Btot as implanted) и отжига при T=900°C (Btot900°C) с отсеченными верхними частям, чтобы интеграл под кривой был равен слоевой концентрации носителей для соответствующей температуры на рисунке (а). (с) — полученные из рисунка (b) оценки концентрации бора в узлах для разных температур В сопоставлении с литературными данными равновесной растворимости бора в узлах [61,62,137].

Таким образом, в настоящей главе показано, что в образце с высоким уровнем предварительного легирования бором и контрольном нелегированном образце после высокодозной имплантации бора и отжига в области среднего проецированного пробега имплантации (Rp) устанавливается концентрация бора в узлах (C_{Bs}=1.3х и 1.1х10²⁰ см⁻³ соответственно) немного выше равновесной растворимости (C_{sol}~6-9x10¹⁹ см⁻³ [61,62]) и гораздо меньше чем полная концентрация бора (С_{вtot}). Это свидетельствует о том, что основная доля бора в Rp находится в электрически неактивном состоянии. Несмотря на близкие полученные значения концентрации бора в узлах в контрольном образце и образце с предварительным легированием, механизмы деактивации бора в них принципиально разные, как будет показано в следующей главе. В происходит деактивация бора за счет первом случае формирования дислокационных петель Франка, во втором — за счет преципитации бора. Полученные здесь данные о распределении бора в узлах Bs опубликованы в [139,140] и использованы в главе 4 для сравнения с полной концентрацией бора и в главе 6 для сравнения с результатами моделирования.

Глава 4. Два конкурирующих механизма кластеризации бора и междоузельных атомов кремния, приводящие к формированию преципитатов бора или дислокационных петель Франка.

§4.1 Преципитация бора и расслоение ансамбля преципитатов бора по глубине.

Эффект формирования квазипериодических флуктуаций полной концентрации бора был обнаружен в [28-31] методом МСВИ (см. рис.1.7 в §1.3). Авторы предположили, что максимумы флуктуаций формируются за счет преципитации бора, но прямых доказательств этого не было получено. В области предыдущей главе было показано, что В формирования квазипериодических флуктуаций полной концентрации бора основная доля имплантированного бора находится в электрически неактивном состоянии, т.е. расслоение обусловнено не узловыми атомами бора в решетке кремния. В данной главе представлены результаты структурных исследований методами Просвечивающей Электронной Микроскопии (ПЭМ) включая высокоразрешающую электронную микроскопию (ВРЭМ).

Образцы, обсуждаемые в данной главе, были подготовлены в т.н. основном режиме, в котором в [28] наблюдалось формирование квазипериодических флуктуаций на МСВИ профилях бора (см. рис.1.7 в §1.3). А именно, пластины КЭФ-7.5(100) были предварительно легированы бором до концентрации $C_{Bo}=2.5 \times 10^{20}$ см⁻³ методом диффузии с поверхности на глубину 1.5-3 мкм. Затем эти пластины были облучены ионами B⁺ с энергией 180 кэВ и дозой D=1x10¹⁶ см⁻². Далее образцы отжигались при температуре T=900°C в течение 1 часа в атмосфере азота. Кроме того, в настоящей главе представлены результаты исследований образцов с отклонениями от основного режима по уровню предварительного легирования ($C_{Bo}=0$ (контрольный образец) и 0.8×10^{20} см⁻³), дозе имплантации

118

(D=2x10¹⁶ и 1x10¹⁵см⁻²) и температуре отжига (T=1075°C). Некоторые из этих режимов исследованы методом МСВИ в работах [28-31]. Отклонения от основного режима оговариваются в тексте особо. Профили МСВИ, представленные на рисунках в этой главе и во всей диссертации, взяты из работ [28-31] и отнормированы на глубину среднего проецированного пробега Rp=0.56 мкм.

На рис.4.1 представлено ПЭМ-изображение поперечного среза образца, полученного в основном режиме (C_{Bo} =2.5x10²⁰ см⁻³, D=1x10¹⁶ см⁻², T=900°C, 1 час) с наложенным в одном масштабе профилем полной концентрации бора (Btot) из [28]. Стрелками внизу отмечены позиции пиков. На первый взгляд на рис.4.1 наблюдается ансамбль хаотически расположенных преципитатов. Однако, если проследить вдоль этих стрелок, то, при усреднении по большим площадям, становится заметным, что в позициях максимумов наблюдается в среднем больше крупных, хорошо заметных преципитатов. Между ними можно заметить прослойки, где преципитатов меньше или не видно совсем из-за их маленького размера, что соответствует позициям минимумов на профиле бора. Таким образом, положения слоев преципитатов соответствуют положениям максимумов на МСВИ-профиле бора. В области Rp образца формируется слой полных дислокационных петель, внутри которого так же формируются преципитаты. Это видно на увеличенном фрагменте на нижней вставке рис.4.1. и подтверждается ВРЭМ изображением преципитата, найденного в области Rp, на верхней вставке рисунка. Этому слою преципитатов в Rp соответствует центральный пик на МСВИ профиле бора *B_{tot}* (рис.4.1). Таким образом показано соответствие позиций пиков на МСВИ-профилях бора слоям преципитатов.



Рис.4.1 [110]-ПЭМ изображение поперечного среза образца с C_{Bo} =2.5х10²⁰см⁻³, имплантированного бором с дозой D=1х10¹⁶ см⁻² и отожженного при T=900°C в течение 1 часа, совмещенное с профилем полной концентрации бора **Btot** из [28]. На вставках увеличенное изображение преципитатов внутри слоя полных дислокационных петель в Rp (внизу) и ВРЭМ изображение преципитата (вверху).

Еще более наглядно расслоение ансамбля преципитатов визуализируется в образце, аналогичном предыдущему, но отожженном при температуре T=1075°C, представленном на рис.4.2, на котором хорошо видно слоистое распределение

ансамбля преципитатов бора глубине образца. Позиция по среднего проецированного пробега (Rp) на изображении совпадает с положением дислокационной сетки. Вид дислокационной сетки в плане показан на рис.4.2,с. Расслоение преципитатов не резкое, преципитаты разбросаны хаотически, но с большей плотностью вдоль выделенных позиций-слоев и с меньшей плотностью в прослойках между ними. На рис.4.2,а можно отчетливо проследить три слоя преципитатов от Rp к поверхности. Более глубокие слои преципитатов не видны из-за стравливания части образца при препарировании поперечного среза методом ионного травления. На рис.4.2, в приведено изображение преципитата бора в районе Rp, помощью полученное с высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ). Видно, что преципитат имеет округлую форму, его размер достигает 10 нм. Дифракционной картины от преципитатов не обнаружено, и, как и рис.4.2,b рис.4.1 преципитат не обладает видно ИЗ упорядоченной кристаллической структурой, т.е. аморфоподобен. Подобная структура наблюдалась в [141] для преципитатов бора в виде силицида бора В₃Si. В контрольном образце (С_{во}=0) при Т=1075°С наблюдается только сетка дислокаций в Rp, а преципитаты отсутствуют.



Рис.4.2 ПЭМ изображения поперечного среза (а) и планарное изображение (с) образца с $C_{Bo}=2.5 \times 10^{20}$ см⁻³, имплантированного бором с дозой D=1 $\times 10^{16}$ см⁻² и отожженного при T=1075°C в течение 1 часа. b) — ВРЭМ изображение преципитата бора.

Таким образом, в этом параграфе показано, что в результате высокодозной имплантации бора в предварительно сильнолегированный бором кремний в процессе отжига формируется слоистый по глубине образца ансамбль преципитатов. При этом позиции слоев преципитатов соответствуют позициям максимумов на квазипериодическом МСВИ профиле бора.

§4.2 Параметры ансамбля преципитатов.

В главе 3 было экспериментально установлено, что основная доля бора в

максимумах — электрически неактивна, а в предыдущем параграфе показано, что позиции слоев преципитатов соответствуют позициям максимумов на МСВИ профиле бора (рис.4.1). Однако необходимо еще доказать, что накопление бора в максимумах происходит в результате накопления бора в преципитаты. Для этого следует сопоставить концентрацию атомов бора, запасенных в виде преципитатов, с МСВИ концентрацией бора в максимумах. Для этого, в свою очередь, необходимо определить параметры ансамбля преципитатов: концентрацию преципитатов и их средний размер, и по этим параметрам рассчитать концентрацию атомов бора, находящихся в преципитатах.

Чтобы определить параметры ансамбля преципитатов были получены планарные ПЭМ-изображения основного образца ($C_{Bo}=2.5 \times 10^{20}$ см⁻³, D=1 $\times 10^{16}$ см⁻², T=900°C, 1 час — см. рис.4.1) при разной толщине просвечиваемого в ПЭМ соответствующие разной глубине. На рис.4.3,a-d представлены образца, изображения ансамбля преципитатов, от приповерхностной области (рис.4.3,а) и до дислокационного слоя в Rp (рис.4.3,d). В последнем случае (d) толщина просвечиваемого электронами образца велика, поэтому изображения преципитатов слабоконтрастны. Bce изображения приведены к одному масштабу. Из сопоставления ПЭМ-изображений можно сделать плотность вывод, ЧТО преципитатов (N_{prec}) растет от поверхности по направлению к Rp. Найденная плотность преципитатов N_{prec} представлена в таблице 4.1 ниже. Точный размер преципитатов из данных дифракционных изображений определить трудно. Он имеет самую большую погрешность в оценках ниже. На каждом рисунке рядом с одним из самых крупных преципитатов представлена метка, расстояние между внешними краями которой равно 10 нм. Из сопоставления с меткой видно, что в основном все преципитаты в образце меньше метки и имеют размер около 8 нм. Из сопоставления преципитатов на разных изображениях можно заметить, что размер преципитатов вблизи Rp меньше, чем вблизи поверхности. Самые крупные

преципитаты на рис.4.3,b, чуть меньше на рис.4.3,с и еще меньше на рис.4.3,d. Полученные оценочные значения среднего диаметра преципитатов *d* представлены в таблице 4.1.



Рис.4.3 Планарные [100]-ПЭМ изображения преципитатов в образце с $C_{Bo}=2.5 \times 10^{20}$ см⁻³, D=1 $\times 10^{16}$ см⁻², T=900°С, время отжига 1 час. Изображения взяты последовательно от приповерхностной области – а) до области возле дислокационного слоя – d) и в промежутке между ними – b,c).

Объемная концентрация (С_{ргес}) преципитатов из поверхностной плотности преципитатов (*N_{prec}*) находилась известным образом:

$$C_{prec} = N_{prec}^{3/2} \tag{4.1}$$

Концентрация бора в преципитатах (С_{вргес}) рассчитывалась следующим образом:

$$C_{Bprec} = C_{prec} \times \left(\frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 C_b\right)$$
(4.2)

где C_b – концентрация бора в преципитате. При расчете C_{Bprec} по (4.2) были рассмотрены два случая: преципитат имеет состав чистого бора В и силицида бора SiB₃. Плотности В и SiB₃ равны, соответственно, 2.3 и 2.52 гр/см³ [144,145]. Разделив их на молекулярную массу, соответственно В и SiB₃, получим концентрацию бора в фазе. В первом случае $C_b=1.26\times10^{23}$ см⁻³ [144,145 стр. 53], во втором $C_b=7.46\times10^{22}$ см⁻³ [145 стр. 194]. Параметры ансамбля преципитатов, представленного на рис.4.2, на разной глубине рассчитаны в соответствии с (4.1) и (4.2) и представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 Параметры ансамбля преципитатов в образце с $C_{Bo}=2.5 \times 10^{20} \text{ сm}^{-3}$, D=1 $\times 10^{16}$ см⁻², T=900°C, время отжига 1 час, полученные из планарных ПЭМ-изображений на рис.4.3

Рис.4.3	a)	b)	c)	d)
$N_{prec},$ см ⁻² (плотность)	$2x10^{10}$	$8x10^{10}$	1.5x10 ¹¹	$1.7 x 10^{11}$
<i>d</i> , нм (диаметр)	8	8-9	7-8	7
$C_{prec}, \mathrm{Cm}^{-3}$	$3x10^{15}$	$2x10^{16}$	6x10 ¹⁶	$7x10^{16}$
$C_{Bprec},$ см ⁻³ В	1×10^{20}	$0.8-1.1 \times 10^{21}$	$1.3-2x10^{21}$	1.6×10^{21}
C_{Bprec} , см ⁻³ SiB ₃	6x10 ¹⁹	5-6x10 ²⁰	$0.8-1.2 \times 10^{21}$	9x10 ²⁰
C_{Btot} , см ⁻³ (МСВИ)	2.5×10^{20}	$4x10^{20}$	$7x10^{20}$	1.3×10^{21}

К концентрации бора в преципитатах (*С*_{Вргес}), приведенной в таблице, следует

добавить концентрацию бора в узлах, равную $C_{Bs}=1.3 \times 10^{20}$ см⁻³ (см. гл.3), и сравнить полученную величину с полной концентрацией бора **Btot**, измеренной методом МСВИ (см. рис.4.1). Ключевыми точками для сравнения на профиле **Btot** являются: (а) приповерхностная область на глубине 200 нм с $C_{Btot}=2.5 \times 10^{20}$ см⁻³, (b) боковой левый максимум с $C_{Btot}=4 \times 10^{20}$ см⁻³, (c) левый промежуточный максимум с $C_{Btot}=7 \times 10^{20}$ см⁻³ и (d) центральный максимум с $C_{Btot}=1.3 \times 10^{21}$ см⁻³. Эти данные также представлены в последней строке таблицы 4.1. Из сопоставления с табличными данными видно, что данные для SiB₃ лучше совпадают с данными МСВИ. Однако погрешность этих оценок из-за большой погрешности в определении плотности и размера преципитатов (10-20%) велика и может достигать 40-80%. В рамках этой погрешности установить из приведенных данных состав преципитатов не представляется возможным. Состав SiB₃ для преципитатов бора, полученных при высокодозной имплантации в аморфизованный слой кремния, был установлен в работе [141].

Таким образом, оценки концентрации бора, запасенного в преципитатах, хотя и имеют большую погрешность, тем не менее, в пределах погрешности соответствуют МСВИ концентрации бора в максимумах. Т.е. данные ПЭМ свидетельствуют о том, что формирование максимумов на МСВИ профилях бора происходит в результате накопления бора в преципитатах. Таким образом, установлено соответствие между неоднородным по глубине слоистым распределением преципитатов и локальным формированием максимумов и минимумов на профиле бора. Полученные из изображений на рис.4.3 и представленные в таблице параметры ансамбля преципитатов (концентрация (*C*_{prec}) и средний размер (d)) будут в дальнейшем использованы для сопоставления с результатами моделирования.

126

§4.3 Захват бора в слое дислокационных петель Франка — конкурентный преципитации механизм деактивации бора.

В предыдущих параграфах доказана преципитация бора и расслоение ансамбля преципитатов в результате имплантации ионов бора и термообработок в предварительно сильнолегированном с концентрацией $C_{Bo}=2.5 \times 10^{20}$ см⁻³ кремнии. В работах [28-31] особо подчеркивается, что для наблюдения квазипериодических флуктуаций в распределении бора необходимо предварительное легирование бором с концентрацией C_{Bo} выше равновесной растворимости бора при температуре послеимплантационного отжига. Предварительное легирование является необходимым условием возникновения флуктуаций, несмотря на то, что имплантация сама по себе создает пересыщение по концентрации бора выше равновесной растворимости, достаточное для формирования преципитатов. Это указывает на то, что наличие узлового бора при имплантации является главным фактором для формирования преципитатов.

Для выяснения роли узлового бора рассмотрим сначала контрольный образец без предварительного легирования бором ($C_{Bo}=0$, D=1x10¹⁶ см⁻², T=900°C, 1 час). Из литературы хорошо известно, что в таком образце после термообработок на профиле полной концентрации бора в области Rp, где концентрация бора выше уровня равновесной растворимости, наблюдается неподвижный центральный максимум. А по бокам от него, где концентрация бора ниже растворимости, наблюдается диффузионное уширение профиля в виде крыльев [132,133,61]. Это проиллюстрировано на рис.4.4,а, где пунктирной линией (B as implanted) представлен МСВИ профиль бора после имплантации, а сплошной линией (Btot) — после термообработки. Заполненными кружками (Bs) показано оценочное значение концентрации электрически активных атомов бора после термообработки, полученное в главе 3. Как видно из рис.4.4,а, основная доля бора в неподвижном центральном максимуме является электрически неактивной. Этот

эффект давно известен в литературе. В самых ранних работах он связывался с формированием преципитатов бора [132,133,61]. Между тем, как показано позднее, формирование преципитатов бора в кремнии наблюдается только в условиях аморфизации кремния [141-143]. В условиях же, когда имплантация не вызывает аморфизацию кремния, в районе Rp формируется слой дислокационных петель. В обзоре по дефектам имплантации [93] эти дефекты называются «повреждением решетки 1-й категории» (category I damage). В работе [117] Fair с соавторами приводят данные, полученные в близком режиме, показывающие, что положение слоя дислокационных петель соответствует положению центрального неподвижного максимума на МСВИ профиле бора в Rp. Однако вывод о том, что захват атомов бора происходит именно на дислокации, а не в преципитаты, что приводит к формированию центрального неподвижного максимума, авторы не делают. На рис.4.4,а профили бора совмещены в едином масштабе с [110]-ПЭМ изображением поперечного среза контрольного образца. Видно, что положение и ширина неподвижного максимума на МСВИ профиле бора соответствует дислокационному слою в районе Rp, в соответствии с [117]. Преципитаты бора в контрольном образце не были обнаружены даже методом ВРЭМ. Из литературы известно, что в слое дислокационных петель Франка сегрегируются атомы бора [47,102-104] (см. §1.10 в литобзоре). Можно сделать вывод, что в контрольном образце деактивация бора в центральном максимуме происходит за счет его захвата на дислокационные петли. Этим ситуация в контрольном образце кардинально отличается от предварительно легированного бором образца $(C_{Bo}=2.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3})$, где наблюдается преципитация.

Кроме того, как известно, повышение уровня предварительного легирования, приводит к уменьшению плотности формирования дислокационных петель Франка [47] и {113}-дефектов [34,45,46] (см. §1.13 в литобзоре). Существует гипотеза, что это связано с конкурирующей реакцией формирования бор-

128

междоузельных кластеров (BIC), но она до сих пор не была экспериментально проверена, поскольку BIC-кластеры имеют слишком малые размеры для наблюдения методом ПЭМ. Экспериментально подтвердить эту гипотезу можно дорастив BICs-кластеры до преципитатов. Для этого рассмотрим как формирование преципитатов зависит от уровня предварительного легирования (*C*_{Bo}).

На рис.4.4 приведены для сравнения [110]-ПЭМ изображения, совмещенные с профилями бора, для следующих образцов: контрольный ($C_{Bo}=0$ см⁻³ (a)), и с предварительным легированием $C_{B_0}=0.8x(b)$ и $2.5x10^{20}$ см⁻³(с). Все образцы имплантированы бором и отожженны в едином основном режиме (D=1x10¹⁶ см⁻², T=900°C, 1 час). Кроме того, на рис.4.4, d представлено ПЭМ изображение образца с $C_{Bo}=2.5 \times 10^{20}$ см⁻³, имплантированного с дозой D=2 $\times 10^{16}$ см⁻², при прочих равных условиях. Все ПЭМ изображения дефектов структуры на рис.4.4 получены в темном поле одного из действующих в сечении [110] дифракционных отражений {111}. Исходное распределение узлового бора (Во) на рис.4.4, с получено методом МСВИ в [28-31] (длинный горизонтальный пунктир) и методом Холла в главе 3 (пустые квадраты). Распределение междоузельного бора после имплантации (В аз implanted) показано пунктиром на рис.4.4,а. Профили распределения полной концентрации бора (Btot) [28-31] после отжига показаны сплошными линиями. Профили электрически активного бора (Bs) в образцах (а) и (с), полученные в гл.3, показаны заполненными кружками. МСВИ данные (Bo, Btot), приведенные на рис.4.4, взяты из работ [28-31] и нормированы на глубину средней проекции пробега ионов бора $R_p=0.56$ мкм.

Видно, что во всех случаях в области R_p наблюдается слой с большой плотностью дислокационных петель. Середина дислокационного слоя смещена от R_p к поверхности, т.е. соответствует области максимума потерь ионов на упругие соударения (R_d) [64,65]. При одинаковой дозе имплантации в образцах (a-c) с

увеличением C_{Bo} толщина дислокационного слоя сужается. Ранее в работе [47] было показано, что при увеличении C_{Bo} уменьшается плотность дислокационных петель. Здесь, в диссертации нами впервые установлено, что при этом сужается и толщина дислокационного слоя, как показано на рис.4.4. Однако, с увеличением дозы имплантации при одинаковом C_{Bo} (сравните рис.4.4,с и рис.4.4,d) ширина дислокационного слоя снова увеличивается.

Как следует из рис.4.4, важнейшим отличием дефектной структуры образцов с предварительным легированием (рис.4.4,b-d) от контрольного образца (рис.4.4,a) является появление преципитатов бора по обе стороны от дислокационного слоя. Их появление сопровождается возникновением дополнительных боковых максимумов на МСВИ профилях бора *Btot* (рис.4.4,b,c). В образце с невысоким предварительным легированием боковые преципитаты мелкие, около 3нм (см. вставку на рис.4.4,b). С повышением уровня предварительного легирования $(C_{Bo}=2.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ в образце (с)})$ размер преципитатов увеличивается до 6-8 нм (см. верхнюю вставку на рис.4.4,с с ВРЭМ изображением преципитата из Rp и табл. 4.1 выше). Если предположить, что преципитаты растут из обогащенных бором BICкластеров. дислокационные петли – из BIC-кластеров, обогащенных a междоузельными атомами кремния (по сути из борсодержащих ІС-кластеров), то появление преципитатов в образцах с предварительным легированием (рис.4.4,b-d) подтверждает гипотезу о формировании BICs-кластеров при повышении C_{Bo}, конкурентном формированию протяженных дефектов (дислокационных петель в данном случае) [47] (см. §1.13 в литобзоре).



Рис. 4.4 [110]-ПЭМ изображения поперечных срезов для образцов: контрольного (а), с C_{Bo} =0.8x(b) и 2.5x10²⁰ см⁻³ (c) и D=1x10¹⁶ см⁻², и с C_{Bo} =2.5·10²⁰ см⁻³, D=2·10¹⁶ см⁻² (d) после отжига при T=900°C в течение 1 часа, совмещенные с распределениями бора: *Bo* - исходный узловой бор (пунктир — МСВИ, пустые квадраты — Холл); *B as implanted* — имплантированный бор; *Btot* [28-31] и *Bs* – полный и электрически активный бор. На вставках увеличенные изображения преципитатов сбоку от слоя дислокационных петель Франка (b), внутри слоя полных дислокационных петель ((c) - внизу) и ВРЭМ изображение преципитата из дислокационного слоя в R_p ((c) вверху).

В образцах контрольном (рис.4.4,а) и с невысоким предварительным легированием (рис.4.4,b), где наблюдается широкий слой дислокационных петель, профиле центральный максимум на бора **Btot** остается широким, соответствующим ширине дислокационного слоя, и не растет по амплитуде за время отжига, т. е. не меняется относительно имплантированного профиля (**B** as **implanted**) (рис. 4.4,a,b). Концентрация электрически активного бора C_{Bs} в R_p в контрольном образце после отжига составляет 1.1×10^{20} см⁻³ (рис.4.4,a), то есть большая часть имплантированного бора в районе R_p (~3.5x10²⁰ см⁻³) является электрически неактивной за счет образования слоя дислокационных петель. Как будет показано дальше, здесь формируются петли Франка. Преципитатов внутри слоя дислокационных петель Франка в этих образцах не обнаружено, в том числе и методом ВРЭМ. Это указывает на то, что деактивация бора в данном случае происходит за счет захвата атомов бора в дислокационные петли Франка. Известно, что как плоскость петли Франка [95], так и ядро дислокации могут служить местами сегрегации атомов бора [87]. В образце с высоким предварительным легированием (рис.4.4,с) слой дислокационных петель в районе Rp преимущественно состоит из полных дислокационных петель, как будет показано дальше. Кроме того, в этом образце появляются преципитаты бора и внутри слоя полных дислокационных петель. Это видно на увеличенном фрагменте на нижней вставке рис.4.4,с и подтверждается ВРЭМ изображением преципитата, найденного в области Rp и показанного на верхней вставке рис.4.4,с. Появление преципитатов в Rp обеспечивает значительный рост центрального пика на МСВИ профиле бора *B*_{tot} (рис.4.1,4.4,с). В этом случае основная доля бора после отжига также электрически неактивна (см. *Bs* и *Btot* на рис.4.4,с). Однако, в отличие от контрольного образца, здесь деактивация бора происходит преимущественно за счет преципитации бора, поскольку полные дислокации способны обеспечить сегрегацию бора только в ядре дислокаций. чего

недостаточно для деактивации бора с концентрацией C_{Btot}=1x10²¹см⁻³ (см. рис.4.4,с). Представленные на рис.4.4 результаты и выводы к ним частично опубликованы в [140].

Ha рис.4.5,а-d [100]-ПЭМ представлены планарные изображения, полученные в одном из дифракционных отражений типа {220}, для тех же образцов, что показаны на рис.4.4, a-d. Найденные из этих изображений плотность N_d и средний диаметр d_{dis} дислокационных петель представлены в таблице 4.2 ниже. Видно, что в образце с C_{Bo}=0.8x10²⁰см⁻³ (рис.4.5,b) размер петель слегка увеличивается, а плотность петель немного падает по сравнению с контрольным образцом (рис.4.5,а). При дальнейшем повышении C_{Bo} до 2.5х10²⁰см⁻³ (рис.4.5,с) размеры петель резко увеличиваются до $d_{dis}=100$ нм, а плотность заметно падает, и появляются преципитаты с высокой плотностью ~10¹¹см² (рис.4.5,с). Наблюдаемое уменьшение плотности дислокаций с ростом предварительного легирования согласуется с литературными данными, полученными в других режимах для дислокационных петель в конце пробега (ЕОR-петель) [47]. Дифракционный анализ в слабом пучке показал, что все крупные дислокационные петли размером около $d_{dis}=100$ нм в образце с $C_{Bo}=2.5 \times 10^{20}$ см⁻³ на рис.4.5, с являются полными, с вектором Бюргерса a/2<110>. Более мелкие петли размером около $d_{dis}=50$ нм являются петлями Франка с характерным полосчатым контрастом, связанным с дефектом упаковки в плоскости петли (рис.4.5,с). Поскольку дислокационные петли в данном образце являются преимущественно полными, их способность эффективно захватывать бор значительно снижается по сравнению с петлями Франка. Однако не это является причиной формирования преципитатов. Скорее наоборот: предшествующих преципитации ВІС-кластеров, появление конкурирующих с зарождением дислокационных петель по захвату I и атомов бора, приводит к потере стабильности петель Франка и их трансформации в полные петли [95,87]. Поэтому в слое полных дислокационных петель

формируются преципитаты (см. рис.4.4,с, 4.5,с). В образце с $C_{Bo}=2.5 \times 10^{20}$ см⁻³ повышение дозы имплантации с D=1 $\times 10^{16}$ см⁻² до D=2 $\times 10^{16}$ см⁻² приводит вновь к резкому повышению плотности полных дислокационных петель, уменьшению их размера (см рис.4.5,с и d) и расширению слоя, занятого дислокационными петлями (см рис. 4.4,с и d).



Рис.4.5. Планарные [100]-ПЭМ изображения дислокационных петель в контрольном (а) и легированных образцах с C_{Bo} =0.8x10²⁰ (b) и 2.5x10²⁰ см⁻³ (c), имплантированных бором с дозой D=1x10¹⁶ см⁻² и отожженных при температуре T=900°C в течение t=1 часа. (d) — образец с C_{Bo} =2.5x10²⁰ см⁻³, D=2x10¹⁶ см⁻², T=900°C, t=1 час.

Из планарных изображений на рис.4.5 нельзя сделать вывод о типе петель: междоузельном или вакансионном. Поэтому ниже приводится оценка для суммарной концентрации точечных дефектов. Общая концентрация точечных дефектов (TД), запасенных после имплантации и отжига в дислокационных петлях (C_{I+V}^{loops}), может быть оценена исходя из найденных средних значений плотности N_d и диаметра петель d_{dis} как:

$$C_{I+V}^{loops} = (2N_d)^{3/2} \pi d_{dis}^2 / 4N_a$$
(4.3)

Здесь $N_a=6.45 \ 10^{-2} \ \mathrm{Hm}^2$ – это площадь, приходящаяся на один I (или V) в плоскости петли. Наличие двойки в скобках учитывает тот факт, что только половина дислокационных петель видна в действующем отражении {220}. Для минимизации погрешности подсчет N_d проводился по площади, превышающей в 100 раз площадь единичной петли. Посчитанная таким образом суммарная концентрация TД в петлях (C_{I+V}^{loops}) представлена в таблице 4.2. В образце (с) можно выделить два размера петель: крупные полные петли (*d*_{dis}=100 нм) и мелкие петли Франка (d_{dis}=50 нм) (см. рис.4.5,с и табл.4.2). Здесь концентрация ТД подсчитывалась отдельно для крупных и мелких петель (табл. 4.2). Погрешность определения плотности и размеров петель достигает 20% из-за существенных флуктуаций этих параметров по площади. Таким образом, погрешность оценки C_{I+V}^{loops} (4.3) достигает 70%. Тем не менее, в пределах погрешности можно сделать вывод, что концентрация ТД, запасенных после имплантации и термообработки в дислокационных петлях (C_{I+V}^{loops}), уменьшается с увеличением предварительного эффект наблюдался легирования (C_{Bo}) . Этот ранее для других типов петель (EOR-петель), полученных В других дислокационных режимах [47]. Появление преципитатов в образце имплантации отжига (c) И свидетельствует в пользу гипотезы о формировании BICs-кластеров, конкурентном формированию протяженных дефектов ([47] и см. §1.13 в литобзоре).

Рис.4.5	(a)	(b)	(c)		(d)
C_{Bo} ,см ⁻³ ; D,см ⁻²	$0; 1x10^{16}$	$0.8 \times 10^{20}; 1 \times 10^{16}$	$2.5 \times 10^{20};$	$1x10^{16}$	2.5×10^{20} ; 2×10^{16}
N_d , см ⁻² (плотность)	1.3x10 ¹¹	1x10 ¹¹	8x10 ⁹	5x10 ⁹	$4x10^{10}$
<i>d</i> _{dis} , нм (диаметр)	25	30	100	50	40
$C_{I+V}^{loops}, \mathrm{cm}^{-3}$	1x10 ²¹	1x10 ²¹	2.5×10^{20}	3x10 ¹⁹	4.5×10^{20}

Таблица 4.2. Параметры ансамблей дислокационных петель, представленных на рис.4.5

Детальный ВРЭМ анализ показал, что в первых двух образцах, контрольном и с $C_{Bo} = 0.8 \cdot 10^{20}$ см⁻³, наблюдаются дислокационные петли Франка с вектором Бюргерса а/3<111>, преимущественно междоузельного типа, и в небольшом количестве вакансионного типа. Их типичные изображения в сечении (110), рис.4.6,а b. перпендикулярном плоскостям петель, представлены на И соответственно. О структурном различии типов петель свидетельствует широкий тройной (рис.4.6,а) и более узкий двойной (рис.4.6,b) перестроенный слой кристалла в плоскости петель, связанный с наличием дефектов упаковки внедренного (междоузельного) [87,95] и вакансионного типа [75], соответственно. В соответствии с их типом, данные дислокационные петли являются скоплениями междоузельных атомов кремния (I) и вакансий (V). Соотношение I- и V- петель в первых двух образцах составляет приблизительно 4:1. Их размеры примерно равны и варьируются в интервале 15-35 нм в соответствии с данными ПЭМ (см. табл. 4.2, образцы (a), (b)). Заметим, что при $D=1 \times 10^{15}$ см⁻² в контрольном образце наблюдаются петли Франка только І-типа. Для сравнения их ВРЭМ изображение показано на рис.4.6,с.



Рис.4.6. [110] ВРЭМ изображения дислокационных петель Франка *I*-типа (а) и *V*-типа (b) в образце с C_{Bo} =0.8x10²⁰см⁻³, имплантированном с D=1x10¹⁶ см⁻², после отжига при T=900°C в течение 1 часа. (c)- петли Франка *I*-типа в контрольном образце с D=1x10¹⁵см⁻².

Видно, что атомная структура *I*-петель при малой дозе является совершенной, и в ней отчетливо визуализируются все три слоя, связанные с образованием дефекта упаковки внедренного типа. При большой дозе

имплантации изображение кристаллической решетки в плоскости *I*-петель сильно разупорядочено и деформировано (рис.4.6,а) по сравнению со структурой петель вакансионного типа (рис.4.6,b) и петлями в образце с низкой дозой имплантации (рис.4.6,с). Такой аномальный контраст указывает на наличие большого количества примеси в плоскости петли в мелкодисперсной форме. Внутри дислокационного слоя петель Франка в первых двух образцах преципитаты не наблюдаются (рис.4.4,a,b и рис.4.5a,b). Это указывает на то, что деактивация бора в слое дислокационных петель Франка происходит в результате захвата бора в плоскость дефекта упаковки петель внедренного типа (рис.4.6,а). О возможности захвата примеси в плоскость дефекта упаковки внедрения ранее сообщалось в [95,87]. Такой захват способствует понижению энергии дефекта упаковки и обеспечивает рост петель Франка до размеров в десятки микрон, что значительно превышает их стабильный размер 50 нм (см.§1.10). Следует отметить, что в [95,87] визуализация примеси в плоскости петли была осуществлена с использованием темнопольной фоновой ВРЭМ микроскопии. Здесь же уверенность в том, что бор накапливается в плоскости петель Франка основана на суммарных факторах: деактивации основной доли бора в Rp; соответствии положения и ширины неподвижного центрального максимума на профиле бора (Btot) ширине и положению дислокационного слоя в Rp (рис.4.4,а); аномальном контрасте плоскости петель Франка I-типа (рис.4.6,а); и механизме переноса атомов бора Bs через взаимодействие с I (см.§1.14) (встраивание В_sI в плоскость петли Франка обеспечит и захват бора в плоскость петли).

В образце с C_{Bo} =2.5x10²⁰см⁻³, D=1x10¹⁶см⁻² (рис.4.4,с, 4.5,с) в режиме ВРЭМ подтверждается, что мелкие дислокационные петли размером 40-50 нм с характерным полосчатым контрастом, которые наблюдаются на планарном изображении на рис.4.5,с, являются петлями Франка преимущественно *I*-типа и в меньшем количестве *V*-типа. Все крупные дислокационные петли Франка, по-

видимому *I*-типа, в этом образце трансформировались в полные дислокации. По данным ВРЭМ размер преципитатов в этом образце варьируется в интервале 6-8 нм, они имеют аморфную структуру и не формируют дополнительных рефлексов на дифракционных картинах. Подобная аморфная структура преципитатов бора состава SiB₃ наблюдалась в [141].

В образце с С_{во}=2.5х10²⁰см⁻³, D=2х10¹⁶см⁻² (рис.4.4,d, 4.5,d) в области Rp в режиме ВРЭМ наблюдаются низкая плотность ($N_d < 3x 10^{10} \text{ см}^{-2}$) мелких ($d_{dis} = 10$ нм) дислокационных петель Франка междоузельного типа. Основная же часть дислокационных петель размером $d_{dis}=40$ нм, наблюдаемая на планарном изображении (рис.4.5,d), являются полными. Кроме того, на ВРЭМ изображении наблюдается высокая плотность мелких (d≤3нм) деформационных областей, попреципитатов бора (ВІС-кластеров). видимому прекурсоров Корректное определение их плотности затруднено. Однако, как будет показано в §6.2 главы 6, при более длительной температурной обработке дислокационный слой в данном образце сужается и по бокам от него формируются дополнительные области с преципитатами бора. Это прямо указывает на то, что преципитаты бора формируются не все одновременно по глубине, а последовательно во времени, стартуя от боков имплантированного слоя и распространяясь по направлению к Rp, по мере испускания собственных междоузельных атомов из BIC-кластеров (прекурсоров преципитатов бора). В последнюю очередь преципитаты Rp, где наибольшая формируются В районе концентрация созданных имплантацией точечных дефектов.

Как следует из представленных результатов структурного анализа, если в образцах с $C_{Bo} \le 0.8 \times 10^{20}$ см⁻³ (a,b) преципитаты формируются только по бокам имплантированного слоя, то в образцах (c,d) с $C_{Bo} = 2.5 \times 10^{20}$ см⁻³ преципитаты или их прекурсоры формируются как по бокам, так и в районе Rp имплантированного слоя. Таким образом, можно сделать вывод о достижении порогового значения

139

С_{во}=2.5х10²⁰см⁻³, при котором преципитаты формируются независимо от концентрации ТД, введенных имплантацией.

Итак, обобщая результаты этого параграфа, во-первых, в образцах с предварительным легированием *C*_{Bo}≤0.8х10²⁰см⁻³ (a,b) в области Rp формируется слой дислокационных петель Франка преимущественного междоузельного (I) типа. Аномальное ВРЭМ изображение плоскости петли Франка I-типа указывает на захват атомов бора в плоскость дефекта упаковки петли. Во-вторых, с 2.5х10²⁰см⁻³ наблюдается C_{Bo} ДО уменьшение увеличением плотности дислокационных петель в Rp и концентрации точечных дефектов (TД), запасенных в петлях, что соответствует известным в литературе данным, полученным для EOR-петель, формирующихся в других режимах. Впервые продемонстрировано сужение дислокационного слоя в Rp с увеличением C_{Bo} , которое сопровождается формированием преципитатов по бокам от дислокационного слоя. В-третьих, с увеличением С_{во} наблюдается переход от формирования дислокационных петель Франка І-типа, удерживающих бор, к формированию преципитатов бора. Это подтверждает гипотезу о формировании обогащенных бором BIC-кластеров, конкурирующих с формированием протяженных дефектов с увеличением С_{во}. Установлено пороговое значение C_{Bo}=2.5x10²⁰см⁻³, при котором образование преципитатов не зависит от локальной концентрации ТД.

§4.4 Критерий реализации одного из механизмов кластеризации бора с междоузельными атомами кремния.

Имплантация в контрольный образец вводит примесь бора с концентрацией $4x10^{20}$ см⁻³ (см. B_as_implanted на рис.4.4,а). Это выше равновесной растворимости $(C_{sol}(T=900^{\circ}C)\sim6-9\cdot10^{19}$ см⁻³ [61,62]), т.е. достаточно для формирования преципитатов. Однако формируются при этом только дислокационные петли Франка I-типа (рис.4.4,а). С повышением C_{Bo} до $C_{Bo}=0.8x10^{20}$ см⁻³ $\geq C_{sol}$ начинают

формироваться преципитаты по бокам от дислокационного слоя петель Франка (рис.4.4,b)). И лишь при достижении $C_{Bo}=2.5 \times 10^{20}$ см⁻³ процесс преципитации наблюдается и в дислокационном слое. Чтобы количественно охарактеризовать этот эффект необходимо найти соотношение между исходной концентрацией бора в узловых положениях (C_{Bo}) и концентрацией собственных междоузельных атомов (I), избежавших рекомбинации и запасенных в петлях І-типа.

Оценку концентрации междоузельных (I).избежавших атомов рекомбинации, можно сделать на основе подсчета концентрации точечных дефектов (TД), запасенных в дислокационных петлях после имплантации и отжига в контрольном образце (*C*_{*I+V}^{loops} в табл.*4.2 для образца (a)). Как показано в §1.7</sub> литобзора, существует барьер около 1.2 эВ для аннигиляции разделенных пар Френкеля (1.38) (I+V→0). Из-за этого барьера значительная часть ТД избегает рекомбининации при 900°С и запасается в виде протяженных дефектов. В §4.3 приведены результаты, свидетельствующие о том, что 3/4 присутствующих Франка – междоузельного петель дислокационных типа. Тогла оценка концентрации *I*, запасенных в петлях после отжига при 900°С, дает следующее значение: $C_{I}^{loops} = 3/4C_{I+V}^{loops} = 3/4 \times 1.3 \times 10^{21} = 1 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Это дает нижнюю оценку концентрации пар Френкеля, избежавших рекомбинации и запасенных после имплантации: $C_{I,V} \ge 1 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Расчет с помощью программы Crystal-TRIM [146] в данных условиях дает количество запасенных пар Френкеля в области максимума упругих потерь (Rd) C_{I,V}^{CrTRIM}=3x10²¹см⁻³. Профиль C_{I,V}^{CrTRIM} представлен на рис.4.7 коротким пунктиром. Полученная экспериментальная оценка $C_{LV} \ge 1 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ по порядку величины соответствует расчету Crystal-TRIM с учетом большой погрешности оценки. В литературе до сих пор нет ответа на вопрос, почему наблюдаются в основном дислокационные петли Франка междоузельного типа и куда исчезает основная доля вакансий. Можно лишь отметить, что небольшая доля вакансий участвует в постановке бора в узлы (электрической активации бора) до

 $C_{Bs}=1 \times 10^{20}$ см⁻³ (B_i+V \rightarrow B_s см.(1.43) в §1.13 литобзора). Еще известно, что профиль вакансий после имплантации расположен ближе к поверхности, чем более глубокий профиль междоузельных атомов кремния (I) [70]. По-видимому, вакансии действительно более активно взаимодействуют и аннигилируют на поверхности [88,89] по сравнению с I, которые запасаются в кластеры (см.§1.8). Используя полученные данные, можно воссоздать профиль *I* после имплантации (C₁). Позиция максимума упругих потерь Rd приблизительно соответствует середине дислокационного слоя, как показано на рис.4.4, и равна Rd=Rp-25 нм для данных условий. Концентрация междоузельных атомов в области максимума упругих потерь $C_l \ge 1 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Поскольку ПЭМ изображение структуры имплантированного слоя (дислокационного слоя) примерно симметрично относительно Rd (см. рис.4.4), то и профиль C_I должен быть симметричен относительно Rd. Причем за пределами дислокационного слоя значение C_I должно резко падать, поскольку там отсутствуют протяженные дефекты. В этом экспериментальном подходе состоит существенное отличие конструируемого профиля C_I от расчетного $C_{I,V}$ стали, в котором не учитываются все реальные процессы в образце, в результате чего С_{LV}^{СтТRIM} полого спадает к поверхности. С учетом всех вышеизложенных особенностей распределения дефектов в имплантированном слое профиль C_{I} конструировался на основе профиля имплантированного бора (**B** as impl) следующим образом. Во-первых, профиль имплантированного бора смещался влево на 25 нм из позиции Rp в позицию Rd. Во-вторых, выполнялось симметричное зеркальное отражение правой части профиля влево относительно максимума. И, в-третьих, профиль смещался вверх до концентрации C₁=1x10²¹см⁻³ в максимуме. Полученный таким образом профиль C_{I} представлен на рис.4.7 длинной пунктирной линией (C_{I}) вместе с профилем имплантированного бора (сплошная линия **B** as impl) и профилем C_{LV}^{CrTRIM}. Профиль С₁ будет в дальнейшем использоваться в главе 6, посвященной

моделированию расслоения ансамбля преципитатов.



Рис.4.7 Профиль распределения имплантированного бора (B as impl), сконструированный профиль запасенных междоузельных атомов кремния (C_l) и профиль ТД, рассчитанный в программе Crystal-TRIM (C_{LV}^{CrTRIM}).

[140]. Представленные опубликованные выше данные, частично В показывают, что в зависимости от соотношения концентрации собственных уровня предварительного легирования междоузельных атомов (C_{I}) И C_{Bo} формируются либо дислокационные петли Франка I-типа, либо преципитаты. При этом, в каждом случае реализуется свой механизм деактивации атомов бора: либо захват бора в плоскость дефектов петель Франка І-типа, либо формирование преципитатов, соответственно. Полученная оценка С₁ позволяет сформулировать количественный критерий реализации одного из двух механизмов кластеризации атомов бора и междоузельных атомов кремния (I). В контрольном образце

(рис.4.4,а) и образце с невысоким $C_{Bo}=0.8 \times 10^{20}$ см⁻³ (рис.4.4,b) концентрация *I* в Rp велика, так что $C_I=1 \times 10^{21}$ см⁻³>> C_{Bo} . В этом случае кластеризация *I* приводит к формированию протяженных дефектов в виде петель Франка I-типа (см. рис.4.4,4.5,a,b). Атомы бора при этом также вовлекаются в кластеризацию с I, но в меньшем количестве. Кластеризацию I при имплантации и отжиге можно схематично представить следующим набором реакций:

$$I + B_o \rightarrow B_o I$$

$$B_oI + I \rightarrow BI_2$$

 $BI_2 + nI + m(B_sI) \rightarrow B_{m+1}I_{n+2}$, где n>>m (4.4)

Первая реакция — это реакция Уоткинса (см.1.40 в §1.11 литобзора). Поскольку концентрация I велика, то второй наиболее вероятной реакцией будет присоединение еще одного I к комплексу B_oI (сравни с (1.42) в §1.12 литобзора). Эти реакции по мере дальнейшего присоединения I приводят к формированию обогащенных междоузельными атомами кремния ВІС-кластеров (см.§1.12), содержащих небольшую долю бора (по сути IC-кластеров (см.§1.8)), и далее - протяженных дефектов, дислокационных петель Франка I-типа. При этом, присоединение небольшой доли бора в форме подвижных пар B_sI не изменяет форму кластеризации I в виде протяженного дефекта и обеспечивает встраивание бора в плоскости дефекта упаковки дислокационной петли.

В образцах с высокой концентрацией бора в узлах (B_o), значение C_I по обе стороны от дислокационного слоя (вдали от Rd) меньше или сопоставимо с C_{Bo} ($C_I \leq C_{Bo}$). В этих условиях все I должны прореагировать с узловым бором по реакции Уоткинса. Следовательно, второй наиболее вероятной реакцией будет присоединение подвижной пары B_oI к еще одному атому узлового бора (см.(1.41) в §1.12). Тогда цепочка реакций будет развиваться иначе, чем (4.4):
$$I+B_o \to B_o I$$

 $B_o I+B_o \to B_2 I$
 $B_2 I + m(B_s I) \to B_{m+2} I_{m+1}$ (4.5)
Отсюда следует, что эти реакции приводят к формированию ВІС-кластеров с

отсюда следует, что эти реакции приводят к формированию ыс-кластеров с высоким содержанием бора, из которых в дальнейшем формируются преципитаты бора. Формирование боковых слоев преципитатов бора наглядно продемонстрировано на рис.4.4,b-d.

Таким образом, экспериментальное наблюдение конкурирующего характера формирования петель Франка и преципитатов бора в зависимости от соотношения C_I и C_{Bo} подтверждает литературные представления о существовании различных цепочек кластеризации, отличающихся высоким содержанием либо I, либо бора [40]. Полученные результаты согласуются с теоретическим предположением [44] о том, что ВІС-кластеры с высоким содержанием I и малым содержанием бора (по сути IC-кластеры) развиваются в протяженные дефекты, а ВІС-кластеры с высоким содержанием бора развиваются в преципитаты бора. Критерием реализации того или другого пути кластеризации является соотношение концентрации C_1 и C_{Bo} . Если $C_i >> C_{Bo}$, то формируются протяженные дефекты и бор вовлекается в процесс кластеризации I. Если $C_I \leq C_{Bo}$, то формируются преципитаты бора. При достижении порогового значения $C_{Bo}=2.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ преципитаты формируются по всей глубине имлантированного слоя, независимо от концентрации введенных ТД.

Обобщая результаты этой главы можно сделать следующие выводы. Вонаблюдаемое литературе формирование квазипериодических первых, В флуктуаций на профиле полной концентрации бора [28-31] обусловлено формированием ансамбля преципитатов бора И его пространственным расслоением.

Во-вторых, продемонстрирована деактивация бора в дислокационном слое петель Франка в образцах с невысоким уровнем предварительного легирования $C_{Bo} \leq 0.8 \times 10^{20}$ см⁻³, которая не сопровождается образованием преципитатов бора. Разупорядочение плоскости петель Франка I-типа на ВРЭМ изображениях предполагает сегрегацию бора в плоскости дефекта упаковки петель, за счет встраивания подвижного комплекса $B_s I$.

В-третьих, подтверждены литературные данные, что с повышением уровня предварительного легирования до C_{Bo}=2.5x10²⁰см⁻³ уменьшается плотность дислокационных петель и концентрация запасенных в них после имплантации и отжига (I).междоузельных кремния При ЭТОМ атомов впервые продемонстрировано сужение дислокационного слоя И формирование преципитатов в освободившихся от дислокаций слоях с повышением Сво. Это подтверждает литературные представления о формировании BIC-кластеров, конкурирующем с формированием протяженных дефектов при повышении С_{во}. Это также указывает на наличие конкурирующих реакций $\mathbf{B}_0\mathbf{I}+\mathbf{I}\rightarrow\mathbf{B}\mathbf{I}_2$ и $\mathbf{B}_{0}\mathbf{I}+\mathbf{B}_{0}\rightarrow\mathbf{B}_{2}\mathbf{I}$, которые предопределяют дальнейший ход кластеризации бора и I.

В-четвертых, установлен критерий реализации одного из двух механизмов кластеризации атомов бора и междоузельных атомов кремния в зависимости от соотношения концентрации запасенных после имплантации междоузельных атомов кремния C_I и уровня предварительного легирования C_{Bo} . В случае $C_I >> C_{Bo}$, начиная с реакции $\mathbf{B}_0\mathbf{I}+\mathbf{I}\rightarrow\mathbf{BI}_2$, формируются борсодержацие IC-кластеры, которые далее развиваются в протяженные дефекты (петли Франка I-типа). В случае $C_I \leq C_{Bo}$, начиная с реакции $\mathbf{B}_0\mathbf{I}+\mathbf{B}_0\rightarrow\mathbf{B}_2\mathbf{I}$, формируются ВIC-кластеры и в дальнейшем преципитаты бора.

И последнее, при достижении критического значения $C_{Bo}=2.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ вероятность реакции $\mathbf{B}_{o}\mathbf{I}+\mathbf{B}_{o}\rightarrow\mathbf{B}_{2}\mathbf{I}$ резко возрастает и вместо дислокационных петель формируются преципитаты независимо от соотношения C_{I} и C_{Bo} .

146

Глава 5. Моделирование преципитации бора в рамках классической модели Оствальдовского созревания.

§5.1 Классическая модель Оствальдовского созревания.

Для описания наблюдаемого эффекта расслоения ансамбля преципитатов была использована модель Оствальдовского созревания. Основы модели подробно изложены в §1.4-1.6 литобзора. В данном параграфе будут кратко изложены классической модели Оствальдовского ключевые пункты созревания И отличительные особенности разработанной в диссертации модели [139] от моделей, представленных в литературе [19-24]. На стадии Оствальдовского созревания концентрация примеси В растворе близка К равновесной растворимости, поэтому новые преципитаты не образуются, и рост преципитатов происходит за счет распада соседних, более мелких преципитатов. В основе модели лежит соотношение Гиббса-Томсона (см. (1.9) в §1.4 литобзора), которое задает равновесную концентрацию примеси в растворе вокруг преципитата (C_G) в зависимости от его размера:

$$C_{G}(R) = C_{sol} \times \exp\left(\frac{2E}{k_{B}T \cdot C_{b} \cdot R}\right)$$
(5.1)

где R — радиус преципитата. C_{sol} — концентрация примеси в растворе возле плоской границы раздела с фазой преципитата (радиус преципитата R бесконечно большой). Для целей данной работы использовались литературные данные предельной растворимости бора в узлах решетки кремния в зависимости от температуры отжига T. При T=900°C C_{sol} =7x10¹⁹см⁻³ [61,62]. k_B =8.617x10⁵эВ/К постоянная Больцмана. C_b =7.46x10²²см⁻³ — концентрация бора в преципитате состава SiB₃ ([145, стр.194], см. §4.2). E — поверхностная энергия границы раздела между преципитатом и твердым раствором (параметр моделирования). Наилучшее соответствие модели экспериментальным результатам получено при E=8.5x10¹⁴эВ/см².

Уравнение (5.1) задает суть модели Оствальдовского созревания, которая проиллюстрирована на рис.5.1. Согласно уравнению (5.1)равновесная концентрация в растворе вокруг более крупных преципитатов меньше, чем вокруг $(C_G(R) < C_G(r))$ более преципитатов для R > r). мелких Благодаря ЭТОМУ диффузионные примеси в растворе потоки направлены OT маленьких преципитатов к большим. В результате крупные преципитаты растут за счет растворения соседних более мелких преципитатов.

Разработанная в диссертации модель развивает известную в литературе модель Оствальдовкого созревания ансамбля преципитатов хаотически расположенных в трехмерном пространстве, предложенную Хайнигом и Рейсом с соавторами [19-23] (см.§1.5,1.6 в литобзоре). В модели Хайнига-Рейса в каждый момент времени предполагалась стационарная концентрация между преципитатами, зависящая от их размеров. Отличие настоящей модели в том, что в ней решается уравнение нестационарной диффузии в 3D пространстве между Уравнение диффузии решается численно на равномерной преципитатами. пространственно-временной сетке. Преципитаты располагаются в узлах сетки, как схематично показано на рис.5.1.



Рис.5.1 Иллюстрация численной реализации модели Оствальдовского созревания.

Скорость роста или распада преципитатов находится в диффузионном приближении по аналогии с работой Лифшица-Слезова [24]. Для этого решалась задача стационарной диффузии с первым граничным условием на поверхности преципитата, задаваемым уравнением Гиббса-Томсона (5.1). Второе граничное условие в работе [24] задавалось на бесконечном расстоянии от преципитата. Это предположение не всегда справедливо, поскольку не позволяет соседним преципитатам влиять на скорость роста/растворения преципитатов. Поэтому в данной модели в качестве второй границы вокруг каждого преципитата на сетке минимального $\langle R_l \rangle$ выбирается кубический блок размера или $< R_2 >$, заключающий внутри себя преципитат 1 или 2, как показано на рис.5.1. В качестве второго граничного условия берется концентрация примеси в растворе, усредненная по граничным узлам кубического сеточного блока, содержащего преципитат ($< C_{Bs1} >$ или $< C_{Bs2} >$ на рис.5.1). Для упрощения, задача сводится к сферически симметричной. При этом вторая граница модифицируется из кубической в сферическую того же объема, что и сеточный блок. $<\!R_1\!>$ или $<\!R_2\!>$ теперь уже являются эквивалентными радиусами, на которых задаются вторые граничные условия (<*C*_{Bs1}> или <*C*_{Bs2}>) для каждого преципитата. Из решения стационарной задачи диффузии с граничными условиями на поверхности преципитата и на сфере радиуса, например, $\langle R_l \rangle$ находится градиент концентрации примеси в растворе, а из него находится скорость роста/распада преципитата как:

$$\frac{dm_{I}}{dt} = 4\pi DR^{2} \frac{dC(r)}{dr} = \frac{-4\pi DR \left[C_{G}(R) - \langle C_{BsI} \rangle\right]}{1 - \frac{R}{\langle R_{1} \rangle}}$$
(5.2)

где m_1 — количество атомов бора в преципитате, R — радиус преципитата, D — коэффициент диффузии примеси, C(r) — концентрация примеси в растворе в сферической системе координат в зависимости от расстояния до центра r. Производная концентрации примеси находится на поверхности преципитата (r=R).

 $< R_l > - -$ эквивалентный радиус сеточного блока, содержащего преципитат. Он адаптируется в процессе роста преципитата, так чтобы быть всегда больше радиуса преципитата. $< C_{Bsl} > --$ усредненная концентрация примеси в растворе на границе кубического сеточного блока вокруг преципитата. $C_G(R)$ — равновесная концентрация примеси в растворе вокруг преципитата, задаваемая соотношением Гиббса-Томсона (5.1). Как видно из уравнения (5.2), $C_G(R)$ является "критической" концентрацией для преципитата данного радиуса *R*. Если концентрация в растворе равна "критической" концентрации ($C_{Bs} = C_G(R)$), то потоки на преципитат и от него сбалансированы и преципитат не растет и не растворяется (dm/dt=0 см.(5.2)). Преципитаты, вокруг которых концентрация выше критической ($C_{Bs} > C_G(R)$), являются закритическими и растут (dm/dt > 0). Преципитаты, вокруг которых концентрация ниже критической ($C_{Bs} < C_G(R)$), являются подкритическими и растворяются (dm/dt < 0). То же самое можно выразить в более привычных терминах критического зародыша. Как показано в литобзоре в уравнении (1.16), из Гиббса-Томсона (1.9,5.1) соотношения можно вывести соотношение ЛЛЯ критического радиуса зародыша. Как видно из (1.13), закритические преципитаты $(R > R_{crit})$ растут, подкритические $(R < R_{crit})$ — растворяются.

Стоит еще раз подчеркнуть, что Уравнение Гибса-Томсона (5.1) описывает равновесную концентрацию в растворе вокруг преципитатов, а применяется для описания неравновесной ситуации роста неоднородного ансамбля преципитатов. Тем не менее, когда систему можно разбить на маленькие объемы, а в каждом маленьком объеме выполняются равновесные условия, то система является квазиравновесной и равновесные приближения по-прежнему работают. Именно это и было сделано выбором маленьких сеточных блоков вокруг преципитатов при нахождении их скорости роста/растворения выше (рис.5.1). В сеточном блоке расстояние от поверхности преципитата до границы сеточного блока примерно равно h-шаг пространственной сетки. (рис.5.1) Шаг численной сетки по времени -

 τ и в пространстве -h выбираются в соответствии с критерием стабильности численной схемы (D* τ <h²) [112-114]. Т.е. диффузия за шаг по времени τ не достигает границ сеточного блока h и поэтому равновесные условия Гиббса-Томсона (5.1) на поверхности преципитата выполняются на малом шаге по времени. А на внешней границе сеточного блока концентрация примеси в растворе уже неравновесная - $\langle C_{Bsl} \rangle$. Поэтому преципитат начинает расти/растворяться пытаясь установить равновесную («критическую») концентрацию в растворе (см. $C_G(R)$ - C_{Bs} в (5.2)). Подобное применение соотношения Гиббса-Томсона для неравновесного ансамбля преципитатов общепринято в литературе [16-27].

Модель была реализована следующим образом. На каждом шаге по времени сначала выполняется процедура преципитации. Для этого находится скорость роста/распада (5.2) для каждого преципитата и, соответственно, количество атомов примеси поглощенных из раствора или испущенных в раствор. Эти атомы равномерно либо вычитались из усредненной концентрации примеси на границе кубического сеточного блока вокруг преципитата, либо добавлялись в нее. На внутренних узлах сеточного блока концентрация искусственно приравнивается равной концентрации на границе сеточного блока. Это необходимо для стабильности численной диффузионной схемы. После завершения счета концентрация внутри блока обнуляется, и, таким образом, количество вещества После остается постоянным. процедуры преципитации И обновления концентрации в растворе на всех сеточных блоках вокруг преципитатов выполняется процедура диффузионного шага на всей пространственной сетке. диффузии Нестационарная задача решается численно на равномерной пространственно-временной сетке обобщением алгоритма Крэнка-Никольсона (метод прогонки) на трехмерный случай методом расщепления по времени и изменением неявной части схемы от направления прогонки [114].

Таким образом, в диссертации численно реализована классическая модель

151

Оствальдовского созревания для ансамбля преципитатов в трехмерном пространстве. Ключевыми отличиями данной модели от предыдущих моделей [19-24] является, во-первых, решение нестационарной задачи диффузии во всем пространстве. Во-вторых, точное второе граничное условие в непосредственной окрестности преципитата позволяет рассчитать его скорость роста/растворения для любого окружения другими преципитатами в ансамбле с учетом их взаимодействия.

§5.2 Моделирование однородного ансамбля преципитатов в сопоставлении с аналитическим решением теории Лифшица-Слезова.

Для задачи Оствальдовского созревания однородного в пространстве ансамбля преципитатов есть аналитическое решение Лифшица-Слезова (LSW — §1.4 литобзора). В данном параграфе выполнена проверка созданной CM. классической модели Оствальдовского созревания в сопоставлении ее результатов для однородного ансамбля преципитатов с результатами LSW (1.17-1.21). Для этого было выполнено моделирование однородного в пространстве ансамбля преципитатов бора и найдена эволюция во времени его ключевых параметров, таких как концентрация преципитатов $(C_{prec}(t))$, средний радиус преципитатов $(\langle R(t) \rangle)$, концентрация примеси в растворе $(C_{Bs}(t))$ и приведенная к безразмерному виду функция распределения по размерам (*P*(*R*/<*R*>)). Начальное состояние системы задавалось начальной концентрацией преципитатов $C_{prec}(t=0)=1.3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и одинаковым для всех преципитатов начальным количеством атомов бора в m0=4400преципитате атомов, ЧТО соответствует начальному радиусу преципитатов <*R*(*t*=0)>=2.15 нм. Преципитаты в среднем однородно хаотически расположены в 3D объеме. Начальная концентрация бора в растворе задавалась $C_{Bs}(t=0)=C_{Bo}=2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ концентрацией для одинаковой всего объема. Коэффициент диффузии бора принимался *D*=2x10⁻¹⁴см²/сек для температуры *T*=900°С. Эта величина учитывает концентрационную зависимость коэффициента диффузии (см. §1.14 и (1.47) в литобзоре). Моделировалась эволюция ансамбля преципитатов в течение времени (*t*) до 8 часов. Результаты моделирования представлены на рис.5.2 заполненными кружками (Model). Линиями (LSW) показан расчет в соответствии с аналитическим решением Лифшица-Слезова, представленным уравнениями (1.17-1.21) в §1.4 литобзора.



Рис. 5.2. Моделирование эволюции параметров однородного ансамбля преципитатов от времени (Model) в сопоставлении с теорией Лифшица-Слезова (LSW).

Как видно из рисунка, модель корректно описывает степенные зависимости от времени кинетики роста среднего радиуса преципитата в ансамбле $<\!\!R\!\!>$ как $t^{1/3}$, спад концентрации преципитатов C_{prec} как 1/t и спад концентрации примеси в растворе $C_{Bs}(t)$ как $1/t^{1/3}$. Кроме того, модель корректно описывает установление стационарной безразмерной функции распределения по размерам преципитатов P(R/<R>). Представленные на рис.5.2 данные LSW рассчитывались с теми же параметрами, что и в модели (см. параметры к уравнению (5.1) в §5.1). Исключение составляет коэффициент диффузии примеси. В представленных расчетах LSW он принимался D_{LSW} =3.45х10⁻¹⁴см²/сек, вместо D_{Model} =2х10⁻¹⁴см²/сек в модели. Если в LSW взять $D=2x10^{-14}$ см²/сек, то LSW дает более медленную кинетику эволюции ансамбля преципитатов. Только повысив коэффициент диффузии в LSW, удалось получить не просто совпадение степеней при t, но и хорошее количественное совпадение между моделью и аналитическим решением LSW. Объясняется это следующим образом. Как можно заметить в уравнениях (1.17-1.21), описывающих кинетику роста, входит комбинация Dt. Повышая D в LSW, кинетика роста преципитатов ускоряется и начинает соответствовать кинетике роста в реализованной модели с меньшим D. Можно сделать вывод, что разработанная модель предсказывает скорость роста преципитатов выше, чем LSW. Как упоминалось в §5.1 этой главы и §1.4 литобзора, ключевым отличием реализованной модели от LSW является непосредственный учет взаимодействия преципитатов, который влияет на скорость их роста. Как показано в §1.5 литобзора, при учете в LSW взаимодействия между преципитатами скорость роста новой фазы зависит от объемной доли преципитатов, причем скорость роста увеличивается при увеличении объемной доли преципитатов [26,27]. Сравним это увеличение с найденным несоответствием в скоростях между созданной моделью и LSW. В моделируемом ансамбле преципитатов объемная доля преципитатов (в

процентах) оценивалась из концентрации (C_{prec}) и размера (R) преципитатов как:

$$\frac{V_{prec}}{V} = C_{prec} \times 4/3 \pi R^3$$
(5.3)

Из данных C_{prec} и <R> на рис. 5.2 можно посчитать объемную долю преципитатов. Она меняется со временем от 0.5% вначале до 0.7% при *t*=8 часов. По соотношению коэффициентов диффузии оценим, во сколько раз увеличивается скорость роста новой фазы в модели по сравнению с LSW: D_{LSW}/D_{Model} =3.45/2=1.7. Таким образом, согласно разработанной модели, учитывающей взаимодействие между преципитатами, 0.7% объемной доли преципитатов приводит к скорости роста новой фазы в 1.7 раз выше, чем в LSW. По результатам теоретических работ [26,27] учет взаимодействия преципитатов приводит к увеличению скорости роста новой фазы примерно в 1.3-1.5 для объемной доли преципитатов 0.7%. В работе [27] приводятся также результаты других работ, в которых ускорение составляет от 1.6 до 2.4. Полученное в настоящей модели увеличение скорости роста преципитатов в 1.7 раз по сравнению с LSW согласуется с литературными представлениями об увеличении скорости роста новой фазы с увеличением объемной доли преципитатов, обусловленной взаимодействием преципитатов.

В этом параграфе созданная в диссертации модель была проверена на однородном ансамбле преципитатов путем ее сопоставления с аналитическим Лифшица-Слезова. решением Модель корректно описывает степенные зависимости эволюции от времени основных параметров ансамбля, в соответствии LSW. Наблюдаемое отличие скоростей роста ансамбля преципитатов С объясняется учетом реализованной модели взаимодействия между В преципитатами и согласуется с литературными представлениями. Основной вывод этого параграфа заключается в том, что реализованная модель корректно описывает эволюцию однородного ансамбля преципитатов.

§5.3 Моделирование неоднородного ансамбля преципитатов бора в рамках

155

классической модели Оствальдовского созревания.

Этот параграф посвящен моделированию неоднородного ансамбля преципитатов бора в кремнии, созданного имплантацией и отжигом, и проверке способности классической модели Оствальдовского созревания описать пространственное расслоение ансамбля преципитатов бора.

В рамках модели рассматриваются атомы бора в двух состояниях: электрически активные атомы бора, растворенные в узловых позициях Bs, и электрически неактивные атомы бора, находящиеся в довольно крупных преципитатах. Модель не рассматривает происходящую в первые минуты отжига кластеризации BIC-кластеров. Поскольку в условиях экспериментов стадию использовались длительные часовые отжиги при высоких температурах от 900°С и выше, то мелкие кластеры в присутствии крупных преципитатов в этих условиях уже растворяются. По этим же причинам отсутствует свободный бор в междоузельных положениях Ві, созданный имплантацией: он уже прошел все стадии, начиная от мелких BIC-кластеров, и находится в крупных преципитатах. На этом основании в модели рассматриваются только преципитаты бора в твердом растворе атомов бора в узлах решетки кремния **Bs**. Непосредственно на поверхности преципитатов концентрация в растворе **Bs** подчиняется соотношению Гиббса-Томсона (5.1), из которого вытекает скорость роста (5.2). В диффузии участвуют только атомы **Bs**. Коэффициент диффузии бора $D(T=900^{\circ}\text{C})=2\times10^{-1}$ ¹⁴см²/сек (см. §1.14 (1.47) в литобзоре).

Начальное состояние моделируемой системы представлено на рис.5.3. Начальная полная концентрация бора (**Btot ini**) складывается из предварительного легирования бором в узловых позициях (**Bo**) с концентрацией $C_{Bo}=C_{Bs}(t=0)=2.5\times10^{20}$ см⁻³ и имплантированного бора (**B as impl**). Начальное распределение преципитатов бора, в отличие от однородного в §5.2, задается в соответствии с профилем имплантированного бора (**B as impl**). Для этого

156

необходимо выбрать начальное распределение концентрации преципитатов $(C_{prec}(x))$ и их размеров (m(x)) таким образом, чтобы в каждой координате (x) выполнялось:

$$C_{Bprec_ini}(x) = C_{prec}(x) * m(x) = C_{Bas impl}(x)$$
(5.4)

где **m** — количество атомов в преципитате, которое связано с радиусом сферического преципитата (**R**) через концентрацию бора в фазе преципитатов C_b (см. уравнение (1.6) в литобзоре). $C_B_{as impl}$ — профиль имплантированного бора, C_{Bprec_ini} - начальная концентрация бора в преципитатах. Выбор начального распределения преципитатов является комбинацией двух дополняющих друг друга начальных условий:

1) концентрация преципитатов постоянна по глубине, размера преципитатов меняется в зависимости от координаты :

$$C_{prec ini} = Const = 1.3x 10^{17} cM^{-3}$$
(параметр моделирования)
$$m(x) = C_{Bprec_ini}(x)/C_{prec_ini}$$
(5.5)

2) размер преципитатов постоянный по глубине, концентрация преципитатов меняется по глубине:

$$m_{ini} = Const = 4400$$
 атомов (параметр моделирования)
 $C_{prec}(x) = C_{Bprec_ini}(x)/m_{ini}$
(5.6)

Комбинация условий (5.5 и 5.6) осуществлялась мультипликативно с весовыми степенями *p1*=1 и *p2*=4.0 (параметры моделирования) следующим образом:

$$C_{prec}(x) = \left[\left(C_{precini} \right)^{p_{I}} \cdot \left(\frac{C_{Bprecini}(x)}{m_{ini}} \right)^{p_{2}} \right]^{\frac{1}{p_{I}+p_{2}}}$$

$$m(x) = \frac{C_{Bprecini}(x)}{C_{prec}(x)}$$
(5.7)

Полученные в соответствии с уравнением (5.7) начальные распределения концентрации ($C_{prec}(\mathbf{x})$) и радиуса ($\mathbf{R}(\mathbf{x})$) преципитатов по глубине оба имеют максимум в области *Rp* и представлены в следующей главе 6 на рис.6.3,а и рис.6.3,b, соответственно. Эти начальные распределения $C_{prec}(\mathbf{x})$ и $\mathbf{R}(\mathbf{x})$, а также начальное распределение бора в узлах (**Bo**) задают начальное состояние модельной системы — неоднородного ансамбля преципитатов, созданного имплантацией. Время моделирования *t*=1 час, как в эксперименте.

На рис.5.3 линией (**Btot simul**) представлен профиль полной концентрации бора, полученный в результате моделирования. Он складывается из концентрации бора в растворе (**Bs_simul**) и концентрации бора в преципитатах ($C_{Bprec}(x)$). Последняя находилась как сумма по всем преципитатам на фиксированном узле сетки (x) с учетом их размера (\mathbf{m}), отнесенная на объем. Слева на поверхности граничным условием задачи диффузии был поток атомов бора на поверхность. Справа — отражающее граничное условие, соответствующее отсутствию потока в объем. За исключением этих изменений, задаваемых граничными условиями, профиль полной концентрации бора не изменяется. Как видно из рис.5.3, модель предсказывает, что в рамках классической модели Оствальдовского созревания, учитывающей взаимодействие преципитатов, расслоения происходить не должно.



Рис.5.3. Моделирование неоднородного ансамбля преципитатов бора в рамках созданной классической модели Оствальдовского созревания.

Этот результат опровергает сложившиеся в литературе представления. Как показано в теоретических работах [17,18] (см. §1.6 литобзора), ансамбль преципитатов с диффузионным взаимодействием между преципитатами вида 1/г (1.23-1.28) неустойчив по отношению к пространственным флуктуациям и должен расслаиваться. Однако надо заметить, что существенное отличие рассматриваемой системы точечных источников вещества (1.23) от электростатической задачи о

постоянных точечных зарядах с кулоновским взаимодействием в том, что сила источника каждого преципитата должна стремиться к нолю. Действительно, каждый преципитат стремится установить на своей поверхности равновесную для своего размера концентрацию в растворе, задаваемую соотношением Гиббса-Томсона (5.1, 1.9), т.е. установить нулевую скорость роста ($\langle C \rangle = C_R \rightarrow dm/dt = 0$ в (1.12) или $\langle C \rangle = C_G \rightarrow dm/dt = 0$ в (5.2)). Поэтому в сумму (1.28), по всем источникам (Q_i) остальных преципитатов, должны входить малые величины (Q_i) и их влияние в разбавленном ансамбле преципитатов (R<<R_{ii}) должно быть мало. Другими словами, с ростом преципитатов концентрация Гиббса-Томсона для каждого из них стремится к одинаковой величине - равновесной растворимости (C_{sol}) (5.1, 1.9). Поэтому градиенты концентрации В растворе между преципитатами падают, следовательно, диффузионный поток между ними уменьшается, рост ансамбля замедляется и расслоения происходить не должно. Как показано в §1.6 литобзора, модель Хайнига-Рейса [19-23] предсказывает расслоение ансамбля преципитатов из-за ошибки в ее реализации. А именно, авторы не учитывают эволюцию концентрации в растворе (<C>), учет которой должен устремить силу каждого источника (Q_i) к нолю. Из-за этого ошибочного упрощения модели авторы получают неправильную кинетику роста преципитатов и расслоение ансамбля преципитатов. При этом период расслоения, получаемый в модели Хайнига-Рейса, не соответствует ни экспериментальным наблюдениям, ни теоретическим оценкам (1.37).

Итак, ключевым результатом этого параграфа и главы является то, что в рамках классической модели Оствальдовского созревания, учитывающей взаимодействие между преципитатами, пространственного расслоения неоднородного ансамбля преципитатов бора не происходит. Этот результат опровергает общепринятое в литературе мнение.

160

Глава 6. Моделирование расслоения ансамбля преципитатов бора на основе модели Оствальдовского созревания с учетом эффектов, связанных с имплантацией.

В главе 5 показано, что в рамках классической модели Оствальдовского созревания расслоения неоднородного ансамбля преципитатов бора не происходит. Следовательно, в модели необходимо учесть эффекты, связанные с имплантацией и влиянием точечных дефектов на начальное состояние системы, преципитацию и диффузию атомов бора. В первых трех параграфах данной главы представлены три предлагаемых дополнения к модели. В §6.4 изложен учитывающий эти дополнения механизм расслоения. В §6.5 методом исключения проанализировано и разобрано влияние каждого из дополнений. В §6.6 приводится сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными по ряду параметров ансамбля преципитатов.

§6.1 Дополнение I. Начальное состояние концентрации бора в растворе.

Первое дополнение касается начального неоднородного состояния системы. В §5.3 описано неоднородное начальное распределение преципитатов, задаваемое имплантацией. Начальная концентрация бора в растворе при этом полагалась однородной, равной исходному легированию бора в узловых позициях решетки кремния $C_{Bo}=2.5 \times 10^{20}$ см⁻³. В условиях имплантации это приближение неверно, поскольку оно не учитывает реакцию Уоткинса вытеснения атомов бора из узлов собственными междоузлиями (I): *Bo+ I → BoI* (сравни с (1.40) в §1.11 литобзора). В силу высокой подвижности I в условиях облучения эта реакция Уоткинса происходит, по-видимому, еще на стадии имплантации. В результате создается начальное распределение узлового бора (**Bs ini**) с минимумом в Rp, где высока концентрация I, введенных имплантацией. Таким образом, распределение начальной концентрации (**Bs ini**) получено вычитанием из профиля предварительного легирования узловым бором (**Bo**) профиля собственных междоузельных атомов, запасенных после имплантации (**I**):

$$\boldsymbol{C}_{Bs\,ini} = \boldsymbol{C}_{Bo} - \boldsymbol{C}_{I} \tag{6.1}$$

Концентрация **Bs ini** спадает в области Rp не до нуля, а до равновесной растворимости бора в узлах при температуре отжига (C_{sol} из соотношения Гибса-Томсона (5.1)). Начальное распределение концентрации междоузельных атомов C_I , запасенных после имплантации, в уравнении (6.1) получено в §4.4 и представлено на рис.4.7. Начальное распределение бора в преципитатах ($C_{Bprec}(x)$ ini) складывается из имплантированного бора (**B as impl** на рис.4.7) и атомов бора, вытесненных из узлов реакцией Уоткинса (6.1). В остальном начальное состояние неоднородного ансамбля преципитатов задавалось как (5.7) в §5.3.

Начальное состояние системы (ini) представлено на рис.6.2,а и на рис.6.3. Линией $C_G(\mathbf{R}(\mathbf{x}))$ ini на рис.6.2,а) представлена «критическая концентрация» для начального размера преципитатов $\mathbf{R}(\mathbf{x})$ ini). Она рассчитана в соответствии с соотношением Гиббса-Томсона (5.1) и определяет области «закритических» $(C_{Bs}>C_{Gs})$ преципитатов dm(x)/dt>0растущих И «подкритических» растворяющихся преципитатов ($C_{Bs} < C_G$, dm(x)/dt < 0) (см. (5.2) в §5.1 и (1.12-1.16) в §1.4). Как видно из рис. 6.2,а в максимуме имплантации (в районе Rp), где реакция Уоткинса формирует провал в Bs ini, начальные преципитаты подкритические. А по краям, где C_в, ini>C_G, начальные преципитаты закритические. То же самое, только в терминах критического зародыша представлено на рис.6.3,b. Линией **R** critical ini представлено начальное распределение критического радиуса преципитатов, рассчитанное по уравнению (1.16) в литобзоре, для начального распределения бора в узлах (Bs ini на рис.6.1a). Из сопоставления **R critical ini** с начальным радиусом преципитатов $\mathbf{R}(\mathbf{x})_{ini}$ на puc.6.3,b видно, что в боковых областях начальные преципитаты являются закритическими ($\mathbf{R}(\mathbf{x})_{ini} > \mathbf{R}$ critical_ini), тогда как в центральной области начальный критический радиус резко растет и преципитаты здесь подкритические ($\mathbf{R}(\mathbf{x})_{ini} < \mathbf{R}$ critical_ini).

Таким образом, здесь можно сформулировать первое необходимое условие, которое запускает процесс формирования неоднородных слоев преципитатов. Оно касается неоднородного начального состояния системы. А именно, понижение за счет реакции Уоткинса начальной концентрации атомов бора в узлах (**Bs ini**) в области **Rp** и формирование боковых областей с «закритическими» преципитатами по соседству с центральной областью с «подкритическими» преципитатами.

§6.2 Дополнение II. Последовательное формирование преципитатов от краев имплантированного слоя к центру с задержкой по времени.

Первое дополнение К модели объясняет формирование боковых преципитатов, но не объясняет формирование центральных. Согласно начальным условиям, центральные преципитаты -«подкритические», ОНИ должны растворяться (см. §6.1). Это противоречие разрешает второе дополнение к модели, основанное на литературных представлениях, результатах главы 4 диссертации и приведенных далее в этом параграфе экспериментальных данных.

В центральной области имплантации (Rp) высока концентрация запасенных собственных междоузельных атомов $C_I >> C_{Bo}$ (см. рис.4.7 в §4.4). В этих условиях, как показано в §1.12 литобзора и главе 4, формируются бор-междоузельные кластеры (**BIC**) с высоким содержанием *I*. Эти первые стадии кластеризации описываются в терминах квазихимических реакций (см. §1.12 и [111,41]). Описание же преципитатов поверхностной энергией в соотношении Гиббса-

Томсона (5.1), как представлено в §5.1, правомерно для уже сравнительно крупных преципитатов состава SiB₃. В боковых областях (C₁ ≤ C_{B0}) формируются **BIC**кластеры с повышенным содержанием бора (**B**_{m+2}**I**_{m+1} см. (4.5) в §4.4), которые развиваются в преципитаты бора, как экспериментально показано в §4.3. В области максимума имплантации (*C*_{*l*}>>C_{Bo}) формируются **BIC**-кластеры с повышенным содержанием собственных междоузельных атомов ($B_n I_m$, n << m по сути IC-кластеры см. (4.4) в §4.4), которые развиваются в дислокационные петли Франка I-типа, как экспериментально показано в §4.3. Чтобы сформировались преципитаты бора в центральной области необходимо сначала, чтобы начальные собственных ВІС-кластеры, содержащие повышенную концентрацию междоузельных атомов *I*, испустили их в процессе отжига. Как показано теоретически в [40-44] (см. §1.12 литобзора), в открытой системе ВІС-кластеры в процессе отжига теряют *I* и содержание бора в **BIC**-кластерах повышается. Мы полагаем, что с этим связано время задержки в формировании преципитатов в центральной области максимума имплантации (см. §4.3 и §4.4 гл.4).

Второе необходимое дополнение к модели Оствальдовского созревания вводит неодновременное формирование преципитатов бора по глубине образца: от краев к центру имплантации, с задержкой по времени. Это связано с испусканием междоузельных атомов кремния из начальных бор-междоузельных кластеров (**BIC**) в процессе термообработки. В центральной области максимума имплантации, где высока концентрация *I*, реакции кластеризации (4.4) идут в направлении формирования более крупных протяженных дефектов, которые более устойчивы к отжигам, поэтому они отжигаются в последнюю очередь и преципитаты бора в центральной области формируются с задержкой.

На рис.6.1 приведены результаты эксперимента, подтверждающие последовательное формирование преципитатов от краев к центру по мере отжига центрального слоя дислокационных петель. На рис.6.1,а,с представлены те же

самые образцы, что и на рис.4.4,b,d в §4.3. Напомню, они были подготовлены в режимах: (C_{Bo} =0.8x10²⁰ см⁻³, D=1x10¹⁶ см⁻², T=900°С, 1 час) и (C_{Bo} =2.5x10²⁰ см⁻³, D=2x10¹⁶ см⁻², T=900°С, 1 час), соответственно. На рис.6.1,b,d, соответственно, представлены эти же образцы, отожженные в течение 4 часов. Видно, что с увеличением времени отжига дислокационный слой сужается и по бокам от него, непосредственно возле дислокационного слоя формируются преципитаты. Т.е. после 4 часов отжига преципитаты формируются в областях, где после 1 часа отжига был дислокационный слой, и отсутствовали преципитаты. Преципитаты, сформировавшиеся возле дислокационного слоя по размеру меньше, чем преципитаты, сформировавшиеся с самого начала в боковых областях.

Этот эксперимент свидетельствует о том, что преципитаты в центральной области максимума имплантации формируются позднее боковых, по мере того как отжигается слой дислокационных петель. Это подтверждает гипотезу о последовательном формировании преципитатов от краев к центру имплантации с задержкой по времени. В том случае, когда концентрация собственных междоузельных атомов (I) в максимуме имплантации недостаточна ДЛЯ формирования дислокационных преципитаты формируются петель, непосредственно из **BIC**-кластеров по мере испускания ими *I*. Время задержки в этом случае гораздо меньше, поскольку эмиссия *I* из **BIC**-кластеров происходит быстрее, чем из частичных и полных дислокационных петель. Так для дислокационных петель Франка время полного отжига составляет десятки часов при температуре T=900-1000°C (см. §1.10 и [99,100]), а отжиг **BIC**-кластеров происходит за часы при T=600-700°C [40] и за минуты при T=900°C [109]. В реализованной модели первые этапы формирования обогащенных бором BICкластеров учтены в виде временной задержки в формировании преципитатов бора в направлении от краев к центру имплантации.



Рис.6.1 [110]-ПЭМ изображения поперечных срезов образцов: a,b) C_{Bo} =0.8x10²⁰ см⁻³, D=1x10¹⁶ см⁻²; c,d) C_{Bo} =2.5x10²⁰ см⁻³, D=2x10¹⁶ см⁻². Время отжига при T=900°C 1 час (a,c) и 4 часа (b,d).

Таким образом, следуя полученным экспериментальным данным, в реализуемую модель Оствальдовского созревания преципитатов было заложено, что боковые «закритические» преципитаты формируются сразу, а центральные «подкритические» преципитаты включаются в процесс постепенно от краев к центру с задержкой по времени, как бы следуя за фронтом преципитации. В

работах [40,109] (см. §1.12 в литобзоре) было показано, что отжиг **BIC**-кластеров испускание І из **BIC**-кластеров может быть описано С помощью И экспоненциально спадающей временной зависимости с характерным временем т. В процессе моделирования были апробированы разные временные зависимости распространения фронта преципитации от краев к центру: линейная, степенная, насыщающаяся экспоненциальная. Выбор временной зависимости влияет на положения промежуточных максимумов, получаемые В моделировании. Наилучшее совпадение с экспериментальными данными показала насыщающаяся экспоненциальная зависимость, В соответствии С литературными представлениями:

$$x(t) = x_o \pm \Delta x \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)\right)$$
(6.2)

где x(t) — текущая позиция фронта преципитации, t — текущее время отжига, x_o начальная позиция фронта преципитации (точка перехода крайних закритических преципитатов в центральные подкритические), τ — характерное время до встречи фронтов преципитации, знак «+» соответствует левому фронту преципитации, двигающемуся от приповерхностной области к центру, знак «-» соответствует правому фронту преципитации, двигающемуся из приобъемной области к центру. Встреча (схлопывание) фронтов преципитации происходит в рамках модели в положении максимума имплантированного профиля бора (B as implanted на рис.6.2,а). Вводимые в зависимость (6.2) параметры имеют простой физический смысл: Δx — это расстояние от начальной позиции фронта преципитации (x_o) до точки встречи левого и правого фронтов преципитации, характерное время до встречи фронтов преципитации (τ) является параметром моделирования и составляет около 20 минут для дозы имплантации D=1x10¹⁶ см⁻² (см. §6.4) и около 10 минут для D=3-5х10¹⁵ см⁻² (см. §6.6), т.е. превышает характерное время отжига **BIC**-кластеров в [109] (2 минуты при 900°С). Вместе с тем, как показано в [40], время эмиссии междоузельных атомов из ВІС-кластеров зависит от дозы имплантации и концентрации I, запасенных в BIC-кластерах. Согласно (6.2) фронт преципитации сначала двигается быстро, а затем замедляется, поскольку требуется, чтобы более крупные и стабильные ВІСкластеры испустили более высокую концентрацию I (см. C_I на рис.4.7 в §4.4). В модель заложено, что только те преципитаты, которые находятся снаружи фронтов преципитации, растут/растворяются, как описано в §5.1. Те преципитаты, которые фронт находятся между фронтами преципитации, внутри, ЖДУТ, когда преципитации дойдет до них. В модель также заложено, что когда до встречи фронтов преципитации остается менее 35 нм (параметр модели), то оставшаяся между ними область схлопывается мгновенно и все преципитаты в оставшейся области начинают расти одновременно. Это сделано для того, чтобы последний слой на разностной сетке, в котором встречаются фронты преципитации, не был искусственно выделен относительно соседних. Качественным обоснованием этому может быть ускорение эмиссии междоузлий из ВІС-кластеров в случае, когда слой ВІС-кластеров становится тонким, и концентрация запасенных в них І уменьшается. Это согласуется с литературными данными, что время полной эмиссии I из протяженных дефектов уменьшается с уменьшением дозы имплантации [34,92].

Таким образом, в модель Оствальдовского созревания внесено второе необходимое дополнение. Оно заключается в распространение фронтов преципитации от краев имплантированной области к центру с задержкой по времени. Связано это с отжигом собственных междоузельных атомов из начальных **BIC**-кластеров и протяженных дефектов.

§6.3 Дополнение III. Ускоренная преципитацией диффузия бора.

Третье дополнение касается диффузии бора в условиях интенсивной

бора. В классической модели Оствальдовского преципитации созревания, представленной в §5.2,5.3, коэффициент диффузии бора для моделирования принимался равным D=2x10⁻¹⁴см²/сек для температуры T=900°C. Эта величина концентрационную зависимость коэффициента диффузии учитывает (см. уравнение (1.47) в §1.14 литобзора). На первый взгляд это представляется правомерным допущением для длительных отжигов при высокой температуре, поскольку все неравновесные собственные междоузельные атомы (I), запасенные после имплантации, участвуют в формировании ВІС-кластеров и затем испускаются за характерное время $\tau=10-20$ мин. (см. ур.(6.2) в §6.2). Между тем, сам процесс преципитации бора, по-видимому, является источником неравновесных междоузельных атомов следующим образом. Растущие преципитаты, увеличиваясь в размерах, вытесняют атомы кремния из окружающей решетки кремния и создают тем самым неравновесные І. Растворяющиеся преципитаты уменьшаются в размерах, и высвобождающееся пространство заполняется I, которые встраиваются в решетку кремния вокруг растворяющегося преципитата. Таким образом, поток атомов бора от растворяющихся преципитатов к растущим сопровождается встречным потоком собственных междоузельных атомов, которые формируют высокоподвижные пары с бором (B_sI) и ускоряют диффузию бора. Механизм ускоренной диффузии атомов узлового бора в паре с собственными междоузельными атомами подробно рассмотрен в §1.14 литобзора со ссылкой на расчеты из первых принципов [51,48,49]. Экспериментальное подтверждение того, что в условиях формирования фазы бора в кремнии ускоряется диффузия атомов бора, приводится в работах [121,122], описанных в §1.14 литобзора. В этих работах ускорение диффузии достигало примерно 5кратного значения. Эти экспериментальные результаты подкрепляют третье необходимое дополнение к модели, что диффузия бора должна ускоряться в условиях интенсивной преципитации бора.

Реализованная модель не рассматривает напрямую баланс, диффузию и реакции собственных междоузельных атомов (I) в процессе преципитации бора и диффузию пар (B_sI). Вместо этого в модель введен неоднородный в пространстве коэффициент диффузии бора D(t,x), в который заложена феноменологическая зависимость от преципитации: от концентрации преципитатов ($C_{prec}(t,x)$) и средней скорости роста преципитатов (dm/dt(t,x)):

$$D(t,x) = 2 \cdot 10^{-14} + \mathcal{A}OEABKA\left(C_{prec}(x), \frac{dm}{dt}(x)\right)$$
(6.3)

Эта зависимость должна иметь следующие черты: коэффициент диффузии повышается в области с интенсивным ростом преципитатов тем сильнее, чем выше там концентрация преципитатов и скорость их роста. Из высказанных соображений была выработана следующая функциональная зависимость коэффициента диффузии бора от преципитации для слоев с «закритическими» растущими преципитатами ($C_{Bs}>C_G$):

$$D(t,x) = 2 \cdot 10^{-14} + 3.4 \cdot 10^{-14} \times \left[1 - \exp\left(\frac{-C_{prec}(x)}{0.003 \cdot C_{sol}}\right) \right] \times \left[11 - 10 \cdot \exp\left(\frac{-(C_{Bs}(x) - C_{G}(x))}{0.23 \cdot C_{sol}}\right) \right]$$
(6.4)

Первое слагаемое отражает классический коэффициент диффузии D=2x10⁻ ¹⁴см²/сек при температуре отжига 900°С. Вторая добавка к нему — усиление за счет преципитации. В этой добавке в последний множитель в квадратных скобках пересыщение бора нал равновесной ("критической") входит локальное $-(C_{Bs}(x) - C_G(R(x)))$, пропорциональное скорости роста концентрацией: преципитатов dm/dt (см. (5.2) в §5.1). Таким образом, этот множитель в добавке к D(x) будет тем больше, чем больше скорость роста преципитатов в данном слое. В первый множитель в квадратной скобке входит концентрация бора в преципитатах (C_{prec}) . Этот множитель задает D(x) тем больше, чем выше концентрация преципитатов в данной области. Приведенное в уравнении (6.4) усиление коэффициента диффузии в зависимости от преципитации носит насыщающийся характер вида (1-exp(-x)). Такая насыщающаяся зависимость была выбрана для того, чтобы коэффициент диффузии не рос неограниченно. Фактически D(x) может максимально вырасти за счет преципитации на величину $3.4 \times 10^{-14} \times 11$ см⁻²/сек., т.е. примерно на порядок выше своего классического значения.

В областях с растворяющимися «подкритическими» преципитатами ($C_{Bs} < C_G$) отсутствует неравновесный избыток собственных междоузельных атомов и коэффициент диффузии должен приближаться к своему равновесному значению при данной температуре. При этом функциональная зависимость коэффициента диффузии бора от преципитации была выработана следующая:

$$D(x) = 2 \cdot 10^{-14} + 3.4 \cdot 10^{-14} \times \left[1 - \exp\left(\frac{-C_{prec}(x)}{0.003 \cdot C_{sol}}\right) \right] \times \exp\left(\frac{C_{Bs}(x) - C_{G}(x)}{C_{sol}}\right)$$
(6.5)

Эта зависимость подобна предыдущему выражению, за исключением последнего множителя, который спадает нулю К В слоях С «подкритическими», растворяющимися преципитатами тем сильнее, чем больше скорость растворения коэффициент диффузии преципитатов. Таким образом, В слоях С растворяющимися «подкритическими» преципитатами приближается к своему значению, отражает факт классическому ЧТО пониженной концентрации неравновесных собственных междоузельных атомов в этой области.

Разностная схема для уравнения нестационарной диффузии была адаптирована для коэффициента диффузии, зависящего от глубины:

$$\frac{\partial C(x,y,z)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x) \frac{\partial C}{\partial x} \right) + D(x) \left(\frac{\partial^2 C}{(\partial y)^2} + \frac{\partial^2 C}{(\partial z)^2} \right)$$
(6.6)

На каждом шаге по времени сначала находились средние на данной глубине х

значения всех входящих в уравнения (6.4) и (6.5) величин: концентрация бора в узлах ($C_{Bs}(x)$), концентрация преципитатов ($C_{prec}(x)$), средний радиус преципитатов ($\mathbf{R}(x)$) и критическая концентрация ($C_G(\mathbf{R}(x))$), соответствующая $\mathbf{R}(x)$. Затем из этих величин находилось распределение коэффициента диффузии D(x) в соответствии с уравнениями (6.4 и 6.5). После нахождения D(x) последовательно выполнялась процедура диффузионного шага в соответствии с уравнением (6.6) и процедура преципитации в соответствии с (5.2).

Таким образом, в качестве третьего необходимого дополнения в модель Оствальдовского созревания была введена ускоренная диффузия атомов бора в областях с интенсивным ростом преципитатов бора. Она обусловлена испусканием неравновесных собственных междоузельных атомов растущими преципитатами. Ускоренная диффузия происходит за счет формирования высокоподвижных пар узловых атомов бора с собственными междоузельными атомами (**B**_s**I**). Ускорение преципитацией диффузии бора введено в модель с помощью феноменологической зависимости коэффициента диффузии бора от концентрации и скорости роста преципитатов, меняющихся по глубине образца.

§6.4 Механизм формирования слоистого ансамбля преципитатов бора в рамках модели Оствальдовского созревания.

С учетом изложенных в §6.1-6.3 дополнений расслоение ансамбля преципитатов бора в рамках модели Оствальдовского созревания можно объяснить следующим образом.

Процесс расслоения ансамбля преципитатов инициируется начальными неоднородными условиями, создаваемыми реакцией Уоткинса, и формированием боковых областей с «закритическими» преципитатами и центральной области с «подкритическими» преципитатами, как описано в §6.1. Тогда, в боковых областях, обозначенных «1» на рис.6.2, «закритические» преципитаты $(C_{Bs}>C_G(\mathbf{R}(\mathbf{x}) \text{ ini})$ на рис.6.2,а) начинают расти $(\mathbf{dm}(\mathbf{x})/\mathbf{dt} \text{ ini} > 0$ на рис.6.3,d), поглощая атомы бора из раствора. При этом концентрация атомов бора в растворе уменьшается и на профиле C_{Bs} формируется локальный минимум (Bs simul на рис.6.2,b)). В соседних областях чуть ближе к **Rp** («2» на рис.6.2), где преципитаты переходят в подкритические ($C_{Bs} < C_G(\mathbf{R}(\mathbf{x}) \text{ ini})$ на рис.6.2,а), преципитаты начинают растворяться (dm(x)/dt ini<0 на рис.6.3,d), что приводит к локальному увеличению C_{Bs} (Bs simul на рис.6.2,b). Между соседними областями «1» и «2» устанавливается диффузионный поток, который поддерживает рост преципитатов в боковых областях «1» и растворение преципитатов в областях «2». В результате на профиле полной концентрации бора формируются боковые максимумы «1», отделенные локальными минимумами «2» (см. Btot simul на рис.6.2,b). Таким образом, процесс расслоения начинается за счет начальной неоднородности с формирования боковых максимумов «1» и отделяющих их слоев крайних минимумов «2» (Btot simul на рис.6.2,b). Если бы все центральные «подкритические» преципитаты формировались одновременно, без задержки, то они, немного растворясь и испустив бор в раствор, быстро бы повысили C_{Bs}, стали «закритическимими» и начали расти по всей глубине образца, при этом дальше не расслаиваясь, как показано в главе 5.

Именно за счет задержки формирования преципитатов процесс расслоения развивается дальше по направлению от краев к максимуму имплантации в Rp. B слоях крайних минимумов «2» преципитаты растворяются (dm(x)/dt simul<0 на рис.6.3,d), локальная концентрация бора в растворе повышается (Bs simul на рис.6.2,b) и возникает диффузионный отток атомов бора как в боковые максимумы «1», так и в область «3», расположенную ближе к центру (Rp), как показано стрелками на рис.6.2,b. За счет этого в области «3» повышается C_{Bs} и преципитаты, которые здесь формируются с временной задержкой, оказываются снова «закритическими». В результате по соседству с крайними минимумами «2»

формируется промежуточный слой «3» растущих «закритических» преципитатов (C_{Bs} simul > $C_G(R(x))$) на рис.6.2,b и dm(x)/dt simul > 0 на рис.6.3,d), в котором формируется локальный минимум концентрации бора в растворе Bs и максимум полной концентрации бора Btot. Слой «3» с растущими преципитатами собирает бор из раствора окрестных слоев. За счет этого обеднения раствора преципитаты в следующем к центру слое «4» оказываются «подкритическими» и растворяются. Этот процесс формирования чередующихся слоев «закритических» и «подкритических» преципитатов распространяется от краев к центру. В месте встречи формируется центральный максимум «5» (рис.6.2,b).



Рис.6.2 Моделирование расслоения полной концентрации бора в рамках дополненной модели Оствальдовского созревания преципитатов бора. а) – начальное состояние системы (ini): Во — исходное распределение узлового бора до имплантации, Вs ini – распределение узлового бора после имплантации за счет реакции Уоткинса (6.1), Вtot – распределение полной концентрации бора. C_G(R(x)) — концентрация Гиббса-Томсона (5.1). b) – Результат моделирования (simul) в сопоставлении с экспериментальными данными: Btot SIMS — данные МСВИ из [28], Bs Hall – данные из гл.3, полученные методом Холла.



Рис.6.3 Расчетные распределения по глубине (a) - концентрации преципитатов (C_{prec}) , (b) - среднего радиуса преципитатов (R) в сопоставлении с критическим радиусом ($R_{critical}$), (c) - концентрации бора в фазе преципитатов (C_{Bprec}) и (d) - скорости роста преципитатов (dm/dt) в начальном состоянии (ini) и конечном состоянии, рассчитанном в результате моделирования (simul).

Чередование слоев растущих и растворяющихся преципитатов можно проследить, сравнивая **Bs simul** и $C_G(\mathbf{R}(\mathbf{x}))$ на рис.6.2,b или по чередованию положительной и отрицательной скорости роста преципитатов $d\mathbf{m}(\mathbf{x})/d\mathbf{t}$ simul на рис.6.3,d. На рис.6.3,b представлен радиус преципитатов, усредненный по ансамблю преципитатов на данной глубине \mathbf{x} ($\mathbf{R}(\mathbf{x})$ simul) и критический радиус преципитатов (\mathbf{R} critical) для данного распределения бора в узлах (**Bs simul** на рис.6.2,b). Из рис.6.3,b так же можно видеть чередование слоев «закритических» ($\mathbf{R} > \mathbf{R}$ critical) и «подкритических» ($\mathbf{R} < \mathbf{R}$ critical) преципитатов, соответствующее позициям максимумов и минимумов на профиле концентрации бора в преципитатах ($C_{\mathbf{Bprec}}$ simul на рис.6.3,c) и, соответственно, полной концентрации бора (**Btot simul** на рис.6.2,b).

Т.о. задержка в формировании преципитатов от краев к центру является необходимым условием расслоения, чтобы диффузионные потоки из соседних слоев успевали менять концентрацию в растворе из «подкритической» в «закритическую» или наоборот за время формирования следующего слоя преципитатов. Оценка диффузионной длинны $L=(D\tau)^{1/2}$ за характерное время распостранения фронта преципитации $\tau=20$ мин (см. §6.2) с ускореным преципитацией коэффициентом диффузии бора $D=1x10^{-13}cm^2/ce\kappa$ (см. §6.3) дает L=100 нм — в хорошем соответствии с экспериментальным расстоянием между максимумами на рис.6.2,b.

Изложенное до сих пор объяснение механизма расслоения в целом аналогично качественному объяснению Хайнига и Рейса, представленному в описании к рис.1.10 в §1.6 литобзора. Согласно ему, во-первых, расслоение инициируется начальной неоднородностью. А во-вторых, оно распространяется от краев к центру в виде чередующихся слоев растущих и растворяющихся преципитатов. Однако, как показано в §1.6 литобзора и §5.3, если в объяснении Хайнига и Рейса корректно учесть поведение концентрации в растворе, то

поскольку расслоения происходить не должно, с ростом преципитатов концентрация в растворе падает и стремится к равновесной растворимости (C_{sol}) (1.18, 1.9, 5.1). При этом, градиенты концентрации в растворе между преципитатами падают, следовательно, диффузионный поток между ними уменьшается, в результате рост ансамбля замедляется и расслоение не происходит. Это означает, что описанный выше начальный переходной процесс формирования чередующихся слоев растущих и растворяющихся преципитатов не может развиваться, т.к. градиенты концентрации примеси в растворе между этими слоями малы (см. Bs simul на рис.6.2,b) и классического коэффициента диффузии недостаточно, чтобы собрать бор в максимумы.

Для расслоения необходимо третье дополнение к модели, сформулированное в §6.3 — ускоренная преципитацией диффузия. Она играет роль положительной обратной связи, которая усиливает преципитацию в слоях с растущими преципитатами. За счет повышенного коэффициента диффузии в этом слое, преципитаты здесь в среднем растут быстрее преципитатов в соседних слоях. Это удерживает градиенты концентрации примеси в растворе между слоями от выравнивания, о котором говорилось выше. Следовательно, поддерживается диффузионный перенос примеси между слоями и в результате формируются максимумы, разделенные минимумами, т.е. происходит расслоение. На рис.6.4 представлен модельный коэффициент диффузии, рассчитанный в соответствии с уравнениями (6.4, 6.5) на начальной и конечной стадии моделирования. Видно, что коэффициент диффузии (**D**_{Bs} simul) повторяет конце отжига В TV же сформировавшийся пространственную неоднородность, ЧТО И ансамбль преципитатов. Т.е. слои с ускоренным коэффициентом диффузии соответствуют слоям максимумов полной концентрации бора (Btot simul на рис.6.2,b). Коэффициент диффузии в слоях с растущими преципитатами примерно в 2-3 раза выше своего классического значения.



Рис. 6.4 Расчетное распределение по глубине коэффициента диффузии бора в слоях с преципитатами бора в кремнии.

В обсуждаемых в §1.14 и §6.3 работах [121,122] наблюдалась ускорение диффузии в 5 раз в присутствии фазы борида кремния. Т.е. получаемое в моделировании ускорение диффузии довольно близко к литературным данным. Важно коэффициент диффузии отметить, В не что закладывались детерминистическим образом позиции слоев максимумов. Эти максимумы формируются при пошаговом моделировании диффузии и преципитации и их позиции определяются начальными условиями и переходным процессом последовательного формирования преципитатов от краев к центру. Рост максимумов происходит за счет усиления процесса преципитации благодаря положительной обратной связи, заложенной в функциональную зависимость коэффициента диффузии от преципитации (6.4, 6.5 §6.3). В Наличие

положительной обратной связи, заложенной в коэффициент диффузии, является одним из ключевых отличий разработанной в диссертации модели, которого нет в модели Хайнига и Рейса. Именно наличие положительной обратной связи позволило описать расслоение в рамках дополненной модели Оствальдовского созревания.

Итак, основным результатом данного параграфа является то, что внесение трех дополнений в модель Оствальдовского созревания позволяет в рамках модели получить расслоение ансамбля преципитатов бора в хорошем соответствии с экспериментом (см. Btot SIMS и Btot simul на рис.6.2,b). Механизм расслоения можно качественно обобщить следующим образом. Расслоение ансамбля преципитатов инициируется начальной неоднородностью в растворе бора в узлах решетки кремния, созданной имплантацией. По мере эмиссии собственных междоузельных атомов из начальных **BIC**-кластеров, формирование преципитатов имплантации. В бора распространяется OT краев К центру результате диффузионного обмена атомами бора между слоями, где преципитаты уже сформировались и где еще не сформировались, образуются чередующиеся слои растущих и растворяющихся преципитатов. Положительная обратная связь – ускоренная преципитацией диффузия атомов бора в слоях растущих преципитатов усиливает преципитацию в этих слоях. В результате Оствальдовского созревания слоев растущих и растворяющихся преципитатов происходит расслоение ансамбля преципитатов.

§6.5 Влияние дополнений к классической модели Оствальдовского созревания на расслоение.

В предыдущих параграфах сформулированы три дополнения к модели

Оствальдовского созревания и продемонстрирована способность реализованной модели описать расслоение ансамбля преципитатов бора. В этом параграфе будет показана роль каждого из дополнений. Для этого будем по очереди исключать каждое из дополнительных условий из модели и анализировать ее влияние на результирующий модельный профиль (**Btot simul**) в сопоставлении с экспериментальным (**Btot SIMS** на рис.6.2,b). На рисунке 6.5 представлены результаты этих модельных экспериментов.

На рис. 6.5, а представлена ситуация, когда не выполнены первое (§6.1) и второе (§6.2) дополнения: т.е. реакция Уоткинса не создает начального центрального провала по концентрации $C_{Bs ini}$ в растворе. В этом случае начальная концентрация в растворе однородна: $C_{Bs ini} = C_{Bo} = 2.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. При этом все центральной имплантированной начальные преципитаты В области «закритические» и формируются одновременно. Как видно на рис.6.5, а при этом не формируются крайние боковые максимумы как на экспериментальном профиле (см. Btot SIMS на рис.6.2,b). Так же заметим, что в процессе моделирования расслоения, представленного на рис.6.2,b, профиль C_I (см. рис.4.7 в §4.4) варьировался по положению и амплитуде центрального максимума. При этом установлено, что от этого зависит положение крайних боковых максимумов на конечном модельном профиле полной концентрации бора. Таким образом, формирование крайних боковых максимумов и их позиция зависят от начального распределения концентрации бора в узлах (C_{Bs} ini). Оно должно спадать в центральной области максимума имплантации и формировать переход по глубине образца начальных преципитатов бокам OT «закритических» по К «подкритическим» преципитатам в центре. Т.о., 1-е дополнение к модели является необходимым условием формирования крайних боковых максимумов.

180


Рис.6.5 Результаты моделирования без введения в модель необходимых дополнений из §6.1-6.3: а) случай однородной начальной концентрации в растворе, b) случай одновременного формирования преципитатов, c) классический во всем пространстве коэффициент диффузии.

На рис. 6.5,b представлена ситуация, когда из модели исключено второе дополнение (§6.2), т.е. все преципитаты формируются одновременно по всей глубине образца. При этом крайние боковые максимумы все же формируются за счет начальной неоднородности. Однако, как видно из рисунка, в этом случае промежуточные максимумы не отделяются от центрального, т.е. расслоение не распространяется в центральную область. Причина этого уже обсуждалась в §6.4: если бы все центральные «подкритические» преципитаты формировались одновременно, без задержки, то они, все одновременно немного растворяясь и испустив бор в раствор быстро бы повысили С_в, стали «закритическимими» и начали расти по всей глубине образца. При этом чередование слоев растущих и растворяющихся преципитатов не формируется, поскольку все преципитаты растут в идентичных «закритических» условиях. Т.о., второе дополнение к модели — задержка в формировании преципитатов, необходима для распространения расслоения от краев к центру.

На рис. 6.5,с представлена ситуация, когда не выполнено третье дополнение (§6.3), т.е. коэффициент диффузии бора постоянен во времени и по всей глубине образца (D= $2x10^{-14}$ cm⁻²/c). Видно, что за счет первых двух дополнений намечается формирование слабых максимумов, но должного роста с классическим коэффициентом диффузии они не получают. Таким образом, без положительной обратной связи в виде ускоренной преципитацией диффузии бора адекватного накопления бора в максимумах не происходит. Если при этом не учитывать и 2-е дополнение и предположить, что все преципитаты формировались одновременно по глубине, то полученный в результате моделирования профиль полной концентрации бора не отличается от начального **Вtot ini**, аналогично случаю, представленному на рис.5.3 в §5.3. Таким образом, подтверждается последнее дополнение к модели: повышенный коэффициент диффузии в слоях интенсивного

роста преципитатов необходим для расслоения полной концентрации бора.

Влияние коэффициента диффузии примеси бора на формирование слоистого распределения полной концентрации бора было экспериментально исследовано в работах [147,148]. В этих работах расслоение на профилях бора инициировалось имплантацией ионов фосфора в отличие от случая имплантации ионов бора, рассмотренного выше и в [28-31]. Ключевые отличия в случае имплантации ионов фосфора следующие. Во-первых, формируются только боковые максимумы на МСВИ профиле полной концентрации бора, аналогичные максимумам в позициях 1, на рис.6.2, b, а промежуточные и центральные максимумы отсутствуют. Вовторых, эти боковые максимумы формируются только при более высоких температурах, на 50-100°С выше, чем в случае имплантации бора. Эти особенности объясняются в [147,148] за счет формирования донорно-акцепторных пар атомов бора с фосфором (**PB**). В работе [147] найдена энергия связи атомов в паре Е_{РВ}=0.6-0.8 эВ. В работе [147] также показано, что формирование неподвижных пар РВ приводит к уменьшению доли подвижных атомов, как фосфора, так и бора и, следовательно, эффективному уменьшению их коэффициента диффузии. В работе [148] показано, что в максимуме имплантации фосфора из-за формирования неподвижных пар РВ подавлена диффузия бора. Благодаря этому не формируются центральный и промежуточные максимумы на профиле бора. Необходимость повышенных температур объясняется тем, что с повышением температуры пары РВ распадаются, т.е. концентрация пар РВ уменьшается, а концентрация подвижных атомов бора увеличивается, что приводит к эффективному увеличению коэффициента диффузии бора и росту боковых максимумов на профилях бора. Эти особенности в случае имплантации фосфора хорошо укладываются в сформулированную выше картину расслоения. А именно, генерируемые при имплантации фосфора собственные междоузельные атомы также за счет реакции Уоткинса создают начальный провал ПО

концентрации бора в растворе, и за счет этой начальной неоднородности формируются боковые максимумы на профиле бора. Вместе с тем, в случае имплантации фосфора отсутствует третье дополнение — ускоренная преципитацией диффузия бора, поскольку диффузия бора подавлена в результате формирования неподвижных пар **PB**. При этом расслоения на профилях бора в центральной области максимума имплантации фосфора не происходит.

Таким образом, в данном параграфе продемонстрирована необходимость всех трех дополнений для адекватного описания эффекта расслоения в рамках модели Оствальдовского созревания и показана роль каждого из дополнений.

§6.6 Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными результатами.

Дополненная модель хорошо описывает расслоение полной концентрации бора (см. **Btot simul** и **Btot SIMS** на рис.6.2,b в §6.4). Рассмотрим сопоставление результатов модели и эксперимента по другим параметрам.

Во-первых, следует отметить хорошее соответствие расчета и эксперимента по концентрации бора в растворе (**Bs simul** и **Bs Hall** на рис.6.2,b). Точности измерений концентрации бора в растворе (**Bs Hall**) недостаточно, чтобы воспроизвести особенности в виде небольших локальных максимумов и минимумов на расчетном профиле (**Bs simul**), но средний их уровень хорошо соответствует друг другу. Как было отмечено в главе 3, концентрация бора в растворе с преципитатами выше равновесной растворимости ($C_{Bs}=1.3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3} > C_{sol}(900^{\circ}\text{C})\sim 6-9 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [61,62]). Это объясняется тем, что концентрация **Bs** определяется средним размером преципитатов в ансамбле в соответствии с соотношением Гиббса-Томсона (5.1).

Во-вторых, сопоставим такие расчетные и экспериментальные параметры ансамбля преципитатов, как их концентрация и средний размер (диаметр) в

основном образце. На рис.6.3,а,b показаны результаты расчета. В боковых областях преципитаты имеют размер d=8 нм, а их концентрация составляет $C_{prec}=1x10^{16}$ см⁻³. В области центрального максимума размер преципитатов уменьшается до d=7 нм, а их концентрация растет до $C_{prec}=7x10^{16}$ см⁻³. Эти расчетные параметры необходимо сопоставить с параметрами ансамбля преципитатов состава SiB₃, измеренными методом ПЭМ и представленными в столбцах, соответственно, (b) и (d) таблицы 4.1 в §4.2. Напомню, они составляют d=8-9 нм, $C_{prec}=2x10^{16}$ см⁻³ в левом боковом максимуме (приповерхностном) и d=7 нм, $C_{prec}=7x10^{16}$ см⁻³ в центральном. Т.о. расчет параметров ансамбля преципитатов хорошо соответствует экспериментальным данным. Наблюдаемое в эксперименте уменьшение размера преципитатов от краев к центру также подтверждается расчетом и объясняется более поздним формированием преципитатов в центре имплантированного слоя.

В §6.1-6.4 рассмотрено моделирование ансамбля преципитатов состава SiB₃. В работе [139] в рамках этой же модели проводилось моделирование ансамбля преципитатов состоящих из чистого бора. Отличающимися в этом случае параметрами были концентрации бора в фазе преципитата $C_b=1.26\times10^{23}$ см⁻³ [144,145] и поверхностная энергия границы раздела между преципитатом и твердым раствором $E=1.1\times10^{15}$ эВ/см². Параметры для SiB₃, напомню, были приведены в §4.2 и §5.1 следующие: $C_b=7.46\times10^{22}$ см⁻³ [145] и $E=8.5\times10^{14}$ эВ/см². Как показано в [139] для преципитатов чистого бора модель хорошо описывает расслоение полной концентрации бора. В этом случае расчетная концентрация бора в растворе (**Bs simul**), а также размеры и концентрация преципитатов (d=7 нм, $C_{prec}=1\times10^{16}$ см⁻³ в боковом максимуме и d=6 нм, $C_{prec}=9\times10^{16}$ см⁻³ в центральном) несколько хуже согласуются с экспериментальными данными, чем в случае преципитатов состава SiB₃. Однако, эти расхождения в пределах погрешности измерений.

На рис.6.6 рассмотрен модельный эксперимент для случая имплантации с меньшими дозами имплантации $D=3x10^{15}$ см⁻² и $D=5x10^{15}$ см⁻². Эти случаи отличаются от представленного на рис.6.2 в §6.4 основного случая (D=1x10¹⁶см⁻²) только начальными условиями: концентрацией имплантированного бора (B as **implanted** на рис.6.2,а) и концентрацией запасенных собственных междоузельных атомов (C_I в уравнении (6.1) и на рис.4.7), которые масштабировались в соответствии с дозой имплантации. Этому уменьшению концентрации дефектов уменьшение характерного времени соответствует ДО встречи фронтов преципитации в (6.2) с 20 мин. для D=1x10¹⁶см⁻² до 10 мин. для D=3x10¹⁵см⁻². Результаты моделирования для уменьшенных доз имплантации представлены на рис.6.6. Как видно из рисунка, с уменьшением дозы имплантации модель предсказывает переход от пяти максимумов при D=1x10¹⁶см⁻² (см. рис.6.2) к четырем максимумам при $D=5x10^{15}$ см⁻² (рис.6.6,b) и трем максимумам при D=3x10¹⁵см⁻² (рис.6.6,а). Объяснить это в рамках сформулированной модели можно следующим образом. С уменьшением дозы имплантации уменьшается ширина центрального провала по концентрации бора в растворе (**Bs ini**) (см.6.1), поэтому количество максимумов, умещающихся в центральной области, уменьшается. При ЭТОМ, чередующиеся слои растущих И растворяющихся преципитатов, распространяющиеся от краев к центру, могут встретиться как на стадии формирования максимума (рис.6.6,а, 6.2,b), так и на стадии формирования минимума в точке встречи (рис.6.6,b). Ранее Е.Г.Тишковский продемонстрировал формирование 3 и 4 максимумов на МСВИ профиле полной концентрации бора для доз имплантации D=3x10¹⁵см⁻² и D=5x10¹⁵см⁻², соответственно [149]. К эти экспериментальные данные не были опубликованы, сожалению, И возможности прямого графического сопоставления экспериментальных И расчетных данных нет. Тем не менее, модель корректно предсказывает уменьшение количества максимумов слоистой структуры при уменьшении дозы

имплантации.



Рис.6.6. Моделирование расслоения в зависимости от дозы имплантации D=3x (a) и $5x10^{15}$ cm⁻² (b).

Таким образом, результаты моделирования хорошо согласуются С экспериментальными данными целому параметров, таких, ΠО ряду как растворе, концентрация и размер преципитатов, концентрация в полная концентрация бора, а так же дозовая зависимость расслоения.

Итак. В этой главе сформулированы три дополнения модели К Оствальдовского созревания, обусловленные ионной имплантацией и влиянием неравновесных дефектов. Первое дополнение описывает начальное состояние концентрации бора В растворе с провалом В центральной области имплантированного слоя в результате реакции Уоткинса. Второе дополнение учитывает последовательное формирование преципитатов от краев к центру

имплантированного слоя с задержкой по времени, обусловленной эмиссией междоузельных атомов кремния из начальных бор-междоузельных кластеров и их трансформации в обогащенные бором кластеры которые вырастают в преципитаты бора в процессе отжига. Третье дополнение касается ускорения диффузии бора в результате испускания растущими преципитатами собственных междоузельных атомов, которые формируют высокоподвижных пары с атомами бора в растворе. феноменологически. Дополнения введены модель Они обоснованы В литературными данными и представленными в работе экспериментальными данными. Механизм пространственного расслоения ансамбля преципитатов согласно дополненной модели заключается в следующем. В неоднородных начальных условиях переходный процесс последовательного формирования преципитатов по направлению от краев к центру имплантированной области и диффузии из слоев с уже сформировавшимихся преципитатов в области последующего зарождения преципитатов формирует чередующиеся пространственные слои растущих и растворяющихся преципитатов. Расслоение стабилизируется повышенным коэффициентом диффузии в слоях с интенсивным ростом преципитатов и развивается на стадии Оствальдовское созревания. Продемонстрировано, что для моделирования процесса расслоения необходимы все три дополнения и показана роль каждого их них. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными показывает, что дополненная модель хорошо описывает расслоение ансамбля преципитатов и все основные параметры ансамбля преципитатов.

Заключение.

В диссертации С помощью прямых структурных методов (просвечивающая и высокоразрешающая электронная микроскопия) и численного основе модели Оствальдовского созревания подробно моделирования на исследован процесс формирования слоистого ансамбля преципитатов бора в сильно легированном бором кремнии в условиях высокодозной имплантации бора и отжига. Проведен анализ типов дефектов структуры (дислокационные петли, преципитаты бора) и их пространственных распределений в имплантированном слое. Сделаны оценки концентраций атомов бора, запасенных в преципитатах, и точечных дефектов. запасенных в дислокационных петлях. Эти оценки использованы для воссоздания профиля распределения концентрации собственных междоузельных атомов в имплантированном слое и выработки критерия, определяющего процесс кластеризации бора и междоузельных атомов в виде протяженных дефектов или преципитатов. Показано, что модель Оствальдовского созревания модель хорошо описывает пространственное расслоение ансамбля преципитатов бора в условиях имплантации и отжига. Для этого необходимо учесть влияние неравновесных дефектов, обусловливающих точечных неоднородное распределение узлового бора, последовательное зарождение преципитатов от краев имплантированного слоя к центру и ускоренную преципитацией диффузию узлового бора.

Основные результаты и выводы:

1) В кремнии, исходно легированном бором до концентрации $C_{Bo}=2.5 \times 10^{20} \text{ сm}^{-3}$, при последующей имплантации бора с дозой $(1\div 2)\times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ и отжиге при T=900-1075°C, обеспечивающем меньшую растворимость бора в узлах, формируется слоистый по глубине ансамбль преципитатов бора, ответственный за известные квазипериодические флуктуации полной концентрации бора по глубине.

2) Методом Холла при послойном стравливании измерено распределение концентрации электрически активного бора по глубине в образце со слоистым ансамблем преципитатов, сформированном при T=900°C. Показано, что во всех образцах устанавливается концентрация бора в узлах C_{Bs} =1.3·10²⁰ см⁻³, значительно меньшая флуктуаций бора в максимумах (4÷10)х10²⁰см⁻³. Это подтверждает деактивацию бора за счет преципитации.

3) Концентрация бора в узлах $C_{Bo}=2.5 \times 10^{20}$ см⁻³ является пороговой, начиная с которой формирование преципитатов в условиях высокодозной имплантации бора и отжига не зависит от локальной концентрации междоузельных атомов кремния C_I в имплантированном слое и обеспечивает деактивацию основной доли внедренного бора.

4) В условиях высокодозной имплантации бора в слаболегированный бором кремний ($C_{Bo} \le 0.8 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и последующего отжига при T=900°C в области среднего проецированного пробега ионов (Rp), где $C_I >> C_{Bo}$, преципитаты не образуются, а формируется слой дислокационных петель Франка междоузельного (*I*-)-типа, в котором деактивация основной доли имплантированного бора, обусловлена захватом бора в плоскость петель Франка *I*-типа при их росте. Если при этом $C_{Bo} > C_{sol}$, то по бокам дислокационного слоя, где $C_1 \le C_{Bo}$ формируются преципитаты бора.

5) Установлен количественный критерий, разграничивающий два конкурирующих процесса кластеризации междоузельных атомов кремния (*I*) и узлового бора, который определяется соотношением концентраций бора в узлах при исходном легировании (C_{Bo}) и междоузельных атомов кремния (C_l), введенных имплантацией. При $C_l >> C_{Bo}$ реализуется последовательность реакций $B_o + I = B_o I$, $B_o I + I = B_o I_2$ и $B_o I_2 + nI$, обеспечивающая зарождение дислокационных петель Франка *I*-типа и деактивацию бора при последующем захвате комплексов $B_s I$ при росте петель. При $C_l \leq C_{Bo}$ реакции $B_o + I = B_o I$, $B_o I + B_o = B_2 I$ и $B_2 I + mB_s I$ приводят к

зарождению преципитатов бора и его деактивации.

6) Модель Оствальдовского созревания применена для описания ансамбля преципитатов бора в кремнии, возникающего в условиях ионной имплантации. В реализованной модели впервые использовано приближение нестационарной диффузии примеси в растворе между преципитатами. Показано, что в рамках классической модели Оствальдовского созревания расслоения по глубине неоднородного ансамбля преципитатов бора не происходит.

7) Для описания расслоения ансамбля преципитатов бора по глубине, возникающего в условиях имплантации и отжига, на основе модели Оствальдовского созревания необходимо учесть реакции взаимодействия *I* и узлового бора и кинетику формирования преципитатов:

а)- начальное распределение узлового бора в растворе устанавливается неоднородным, имеющим провал в центре имплантированного слоя (R_p) за счет реакции вытеснения атомов бора из узлов междоузельными атомами кремния;

 б)- преципитаты формируются последовательно, от краев имплантированного слоя к центру, с задержкой по времени, связанной с высвобождением междоузельных атомов кремния из прекурсоров преципитатов;

в)- диффузия бора ускоряется за счет эмиссии междоузельных атомов кремния растущими преципитатами и их взаимодействия с узловым бором в растворе.

8) Из результатов моделирования получена величина поверхностной энергии границы раздела для преципитата бора состава SiB₃ с окружающей его кремниевой матрицей. Она составляет величину E=8.5e14 эB/см²=1360 эрг/см², что соответствует 0.5 эB/атом.

Данная диссертационная работа проводилась в лаборатории №19 при тесном сотрудничестве с лабораторией №20 Института физики полупроводников СО РАН. Подготовка образцов, сопровождение экспериментов, разработка программ для

измерений эффекта Холла, электрофизических автоматизации проведение измерений, обработка первичных экспериментальных данных, формулировка физико-математической модели процесса преципитации, ee программная помощью численных методов моделирование реализация С И процесса Интерпретация преципитации выполнялись автором лично. полученных результатов написание статей проводились совместно соавторами И С опубликованных работ. Автор благодарит В.И. Ободникова за измерения методом ВИМС на ионном микрозонде MIQ-256, В.Г. Серяпина и А.В. Родькина за выполнение технологической операции имплантации, В.П. Попову за проведение отжигов. Автор признателен Е.Г. Тишковскому, А.А. Таскину, Б.А. Зайцеву за обсуждение результатов и полезные советы на первых стадиях работы. Автор благодарность всему коллективу лаборатории выражает свою <u>№</u>19 3a доброжелательную поддержку во время работы и, особенно, Б.И. Фомину за неоценимые консультации и советы по технологическим операциям, а также поддержку при выполнении технологических операций на кремниевой линейке. Считаю своим долгом помянуть добрым словом светлую память покойного зав. лаб. №19 Е.И. Черепова и выразить ему свою признательность за понимание и доброжелательное отношение к данной работе. Также автор благодарен всем сотрудникам нашего института, помогавшим в работе. Л.Д. Покровскому автор признателен за исследования методом дифракции быстрых электронов на отражение (RHEED) и помощь в первый период поиска. А.Р. Новоселову автор благодарен за обучение методу лазерного скрайбирования и предоставление в пользование своей установки для лазерных сколов. Д.В. Щеглову спасибо за поиск выделения фазы бора методом АСМ как на планарных стравленных образцах, так и в нетривиальном исполнении на поперечных сколах. С.А. Тийсу автор признателен за наши совместные попытки провести измерение методом СТМ на поперечных сколах в поисках преципитатов. Т.А. Гавриловой — за поиск преципитатов на сколах методом сканирующей электронной микроскопии. Так же спасибо всем тем сотрудникам нашего института, к кому автор обращался за советом или помощью. Спасибо и светлая память С.И. Чикичеву, который посоветовал обратиться в лаб.20 и исследовать эффект расслоения электронномикроскопическими методами. Автор признателен А.Г. Черкову, с которым нам удалось обнаружить преципитаты бора методом просвечивающей электронной микроскопии. Автор выражает ему свою благодарность за препарирование образцов (часть планарных образцов автор препарировал самостоятельно) и за измерения методом ПЭМ. Автор признателен А.К. Гутаковскому за проведение им ВРЭМ исследований. Автор также благодарен зав. лаб. №20 А.В. Латышеву и всему коллективу лаборатории №20 за оказанную поддержку. Спасибо и.о. зав. №19 Л.К. Попову и всему коллективу лаборатории №19 за понимание, лаб. поддержку и доброжелательное отношение к автору и его работе. Большое спасибо М.Г. Курносову, коллективам Центра параллельных вычислительных технологий ГОУ ВПО СибГУТИ и лаборатории вычислительных систем ИФП и их руководителю В.Г. Хорошевскому за предоставленные автору для проведения численных расчетов ресурсов на расчетном кластере Xeon16. Спасибо научному руководителю — Фединой Людмиле Ивановне, за неоценимую помощь в обсуждении интерпретации результатов электронной И микроскопии, консультации и советы по части дефектов в кремнии, а также критические замечания по содержанию диссертации.

Список литературы

- Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications / edited by T. Steiner. // Artech House, Boston-London, 2004.
- Grutzmacher D. *Three-Dimensional Si/Ge Quantum Dot Crystals.* / D. Grutzmacher, T. Fromherz, C. Dais, J. Stangl, E. Muller, Y. Ekinci, H. H. Solak, H. Sigg, R. T. Lechner, E. Wintersberger, S. Birner, V.Holy and G.Bauer // Nano Lett., Vol.7, No.10, 2007, pp.3150-3156
- Леденцов, Н. Н. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры (Обзор) / Н Н. Леденцов, В. М. Устинов, В. А. Щукин, П. С. Копьев, Ж. И. Алферов, Д. Бимберг // ФТП. - 1998. - Т. 32, Вып. 4. - С. 385-410.
- Lagzi I. Liesegang Rings Engineered from Charged Nanoparticles. / I. Lagzi, B. Kowalczyk and B. A. Grzybowski. // J. Am. Chem. Soc., 2010, 132 (1), pp 58–60;
 I. Lagzi. Nanoparticle Oscillations and Fronts. / I. Lagzi, Bartlomiej Kowalczyk, Dawei Wang, and Bartosz A. Grzybowski. // Angewandte Chemie International Edition, Volume 49, Issue 46, pages 8616–8619, 2010.
- 5. J.H.Evans. Observations of a Regular Void Array in High Purity Molybdenum irradiated with 2 MeV Nitrogen Ions. / J.H.Evans. // Nature 229 (1971) 403-404
- D.I.R.Norris. Voids in irradiated metals (part I). / D.I.R.Norris // Rad.Effects, v.14, pp.1-37 (1972); D.I.R.Norris. Voids in irradiated metals (part II). / D.I.R.Norris. // Rad.Effects, v.15, pp.1-22 (1972)
- M. W. Sckerl. Precipitate coarsening and self organization in erbium-doped silica. / M. W. Sckerl, S. Guldberg-Kjaer, M. Rysholt Poulsen, and P. Shi, J. Chevallier. // Phys. Rev. B 59 (1999) 13494 — 13497
- A. Shojai. *Diffusion of ion implanted neodymium in silica.* / A. Shojai, G. T. Reed, and C. Jeynes, // J. Phys. D: Appl. Phys. 25 (1992) 1280-1283

- R.H Magruder III. Optical absorption of Cu implanted silica. / R.H Magruder III, R.A Weeks, R.A Zuhr, G Whichard, // Journal of Non-Crystalline Solids 129 (1991) 46-53; R.H Magruder III. Physical and optical properties of Cu nanoclusters fabricated by ion implantation in fused silica. / R. H. Magruder III, R. F. Haglund, Jr. and L. Yang, J. E. Wittig and R. A. Zuhr // J. Appl. Phys. 76 (1994) 708-715
- P. F. P. Fichtner. *Precipitate coarsening and Co redistribution after ion implantation in silicon.* / P. F. P. Fichtner, W. Jaeger, K. Rademacher, and S. Mantl, // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 59/60 (1991) 632.
- C. Mohr. Formation of silver particles and periodic precipitate layers in silicate glass induced by thermally assisted hydrogen permeation. / C. Mohr, M. Dubiel and H. Hofmeister, // J.Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 525-536.
- Sadao Nakashima. Analysis of buried oxide layer formation and mechanism of threading dislocation generation in the substoichiometric oxygen dose region. / Sadao Nakashima, Katsutoshi Izumi, // Journal of Materials Research 8 (1993)
 523-534; M. Ishimaru. Microstructural evolution of oxygen implanted silicon during annealing processes. / M. Ishimaru, T. Tsunemori, S. Harada, M. Arita, T. Motooka. // NIMB 148 (1999) 311-316; Atsushi Ogura. Formation of a buried oxide film at the damage peak induced by oxygen implantation into a Si substrate. / Atsushi Ogura, // Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 2188; S. Bagchi. Dose dependence of microstructural development of buried oxide in oxygen implanted silicon-oninsulator material / S. Bagchi, S. J. Krause, P. Roitman, // Appl. Phys. Lett. 71, 2136 (1997)
- 13. P. L. F. Hemment et al. *Ion beam synthesis of thin buried layers of SiO2 in silicon*,
 / PLF Hemment, KJ Reeson, JA Kilner, RJ Chater, C Marsh, GR Booker, GK Celler, J Stoemenos //Vacuum 36 (1986) 877
- 14. E. Tishkovsky. Influence of amorphization-recrystallization processes on

distribution of selenium and oxygen atoms implanted in silicon. / E. Tishkovsky, K. Feklistov, A. Taskin, M. Zatolokin. // Vacuum 70 (2003) 153-156

- А.А.Таскин. Особенности пространственного перераспределения атомов селена, имплантированных в кремний. / А.А.Таскин, Б.А.Зайцев, В.И.Ободников, Е.Г.Тишковский. // ФТП 34 (2000) 318-324 ; А.А.Таскин. Образование комплексов, связанных с атомами селена в кремнии. / А.А. Таскин, Е.Г. Тишковский, // ФТП 36 (2002) 641 — 650
- L. A. Maximov. Diffusion interaction in the void system and stability of the void lattice under annealing. / L. A. Maximov, A. I. Ryasanov, // Rad.Effect, 51 (1980) 197
- L. A. Maksimov. Self-organization of precipitates during Ostwald ripening. / L.
 A. Maksimov, A. I. Ryazanov, K. -H. Heinig and S. Reiss, // Physics Letters A 213 (1996) 73
- V.G.Karpov. Large-scale fluctuations in the diffusive decomposition of solid solutions. / V.G.Karpov, M.Grimsditch // Phys.Rev. B 51 (1995) 518152
- Borodin V. A. Self-organization kinetics in finite precipitate ensembles during coarsening. / V. A. Borodin, K. -H. Heinig, S. Reiss. // Phys.Rev. B 56 No.9 (1997) pp 5332 – 5344
- 20. S. Reiss. Self-structuring of buried SiO2 precipitate layers during IBS: A computer simulation. / S. Reiss and K. -H. Heinig, // Nucl. Instrum. and Meth. B 112 (1996) 223;
- 21. S. Reiss. *Computer simulation of mechanisms of the SIMOX process.* / S. Reiss and K.H. Heinig, // Nucl. Instrum. and Meth. B 102 (1995) 256;
- 22. Reiss S. Experimental study and modeling of structure formation in buried layers at ion beam synthesis. / S. Reiss, R. Weber, K. -H. Heinig and W. Skorupa. // Nucl. Instrum. and Meth. B 89 (1994) 337

- Reiss S. Ostwald ripening during ion beam synthesis a computer simulation for inhomogeneous systems. / S.Reiss, K.-H.Heinig. // Nucl. Instrum. and Meth. B 84 (1994) p.229
- 24. Лифшиц И. М. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов. / И. М. Лифшиц, В. В. Слезов. // ЖЭТФ Т.35 (1958) стр. 479; I. Lifshitz. *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*. / I. Lifshitz and V. Slyozov. // J. Phys. Chem. Solids 19 (1961) 35
- 25. C. Wagner. Theorie Der Alterung Von Niederschlagen Durch Umlosen (Ostwald-Reifung). / C. Wagner. // Z. Elektrochem. 65 (1961) 581
- 26. P.W.Voorhees. The theory of Ostwald Ripening. / P.W.Voorhees // Journal of Statistical Physics, Vol. 38, Nos.1/2, 1985 pp231-235
- 27. Jian Hua Yao. *Theory and simulation of Ostwald ripening*. / Jian Hua Yao, K.R.Elder, Hong Guo, and Martin Grant. // Phys.Rev. B 47 (1993) 14110
- 28. Мясников А. М. Формирование слоистой структуры в распределении атомов бора в кремнии, инициированное ионной имплантацией. / Мясников А. М., Ободников В. И., Серяпин В. Г., Тишковский Е. Г., Фомин Б. И., Черепов Е. И. // Письма в ЖЭТФ Т. 60 (1994) 96-98
- 29. Мясников А. М. Формирование квазипериодического распределения бора в кремнии, инициированное ионной имплантацией. / Мясников А. М., Ободников В. И., Серяпин В. Г., Тишковский Е. Г., Фомин Б. И., Черепов Е. И. // ФТП 31 (1997) 338-341
- 30. Мясников А. М. Кинетика перераспределения примеси в квазипериодических структурах, возникающих в сильно легированном бором кремнии, облученном ионами бора. / Мясников А. М., Ободников В. И., Серяпин В. Г., Тишковский Е. Г., Фомин Б. И., Черепов Е. И. // ФТП 31 (1997) 703-707

- 31. Ободников В. И. Влияние исходного уровня легирования бором на его распределение, возникающее при термообработке в облученном ионами бора кремнии. / Ободников В. И., Тишковский Е. Г. // ФТП 32 (1998) 417
- 32. P.Baruch. *Radiation defects and impurity diffusion in silicon.* // Inst. Phys.Conf.Ser. N31 (1977) p126
- 33. Г.А. Качурин, Восходящая диффузия примеси при ионном облучении нагретого кремния : численное моделирование. / Г.А. Качурин, Г.В. Гадияк, В.И. Шатров, И.Е. Тысченко. // ФТП т.26 (1992) стр. 1977; G.V.Gadiyak, The modeling of radiation enhanced diffusion of boron in silicon. / G.V.Gadiyak, G.A.Kachurin, V.I.Shatrov, I.E.Tyshchenko // J. of Mechanical behaviour of materials. 5 (1994) 307
- 34. P. A. Stolk. *Physical mechanisms of transient enhanced dopant diffusion in ion-implanted silicon.* / P. A. Stolk, H.-J. Gossmann, D. J. Eaglesham, D. C. Jacobson, C. S. Rafferty, G. H. Gilmer, M. Jaraíz, J. M. Poate, H. S. Luftman, and T. E. Haynes. // J. Appl. Phys. 81, 6031 (1997)
- 35. D. J. Eaglesham Implantation and transient B diffusion in Si: The source of the interstitials. / D. J. Eaglesham, P. A. Stolk, H.-J. Gossmann, and J. M. Poate // Appl. Phys. Lett. 65, 2305 (1994).
- 36. P.A. Stolk. Implantation and transient boron diffusion: The role of the silicon selfinterstitial. / P.A. Stolk, H.-J. Gossmann, D.J. Eaglesham, J.M. Poate, // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 96, 187 (1995).
- 37. C. Bonafos. Transient enhanced diffusion of boron in presence of end-of-range defects. / C. Bonafos, M. Omri, B. de Mauduit, G. BenAssayag, A. Claverie, D. Alquier, A. Martinez, and D. Mathiot. // J. Appl. Phys. 82, 2855 (1997).
- 38. E. J. H. Collart. *Cluster formation during annealing of ultra-low-energy boronimplanted silicon.* /E. J. H. Collart, A. J. Murrell, and M. A. Foad, J. A. van den

Berg, S. Zhang, D. Armour, and R. D. Goldberg, T.-S. Wang and A. G. Cullis, T. Clarysse and W. Vandervorst. // J. Vac. Sci. Technol. B 18, 435 (2000).

- 39. G. Mannino. Issues on boron electrical activation in silicon: Experiments on boron clusters and shallow junctions formation. / G. Mannino, V. Privitera, S. Solmi, N.E.B. Cowern. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 186 (2002) 246-255.
- L. Pelaz. B cluster formation and dissolution in Si: A scenario based on atomistic modeling. / L. Pelaz, G. H. Gilmer, H.-J. Gossmann, C. S. Rafferty, M. Jaraiz, and J. Barbolla. // Appl. Phys. Lett. 74, 3657 (1999).
- M. J. Caturla. The fraction of substitutional boron in silicon during ion implantation and thermal annealing. / M. J. Caturla, M. D. Johnson and T. D. de la Rubia. // Appl. Phys. Lett. 72, 2736 (1998).
- 42. W. Windl. *First-Principles Modeling of Boron Clustering in Silicon.* / W. Windl, Xiang-Yang Liu, and M. P. Masquelier. // Phys. Stat. Sol. (b) 226, 37 (2001).
- 43. T. J. Lenosky. *Ab initio energetics of boron-interstitial clusters in crystalline Si. /*T. J. Lenosky, B. Sadigh, S. K. Theiss, M.-J. Caturla, T. D. de la Rubia. // Appl. Phys. Lett., 77, 1834 (2000).
- 44. W. Luo. *Tight-binding studies of the tendency for boron to cluster in c-Si. II. Interaction of dopants and defects in boron-doped Si.* / W. Luo, P. B. Rasband, P. Clancy and B. W. Roberts. // J. Appl. Phys. 84, 2476 (1998).
- 45. T. E. Haynes. Interactions of ion-implantation-induced interstitials with boron at high concentrations in silicon. / T. E. Haynes, D. J. Eaglesham, P. A. Stolk, H.-J. Gossmann, D. C. Jacobson, and J. M. Poate. // Appl. Phys. Lett. 69, 1376 (1996).
- 46. A.D. Lilak. Evolution of {311} type defects in boron-doped structures: Experimental evidence of boron-interstitial cluster formation. / A.D. Lilak, S.K. Earles, M.E. Law, and K.S. Jones. // Appl. Phys. Lett. 74, 2038 (1999).

- 47. C. Bonafos. The effect of boron doping level on the thermal behavior of end-of range defects in silicon. / C. Bonafos, A. Claverie, D. Alquier, C. Bergaud, A. Martinez, L.Laanab, and D. Mathiot. // Appl. Phys. Lett. 71, 365 (1997).
- 48. W. Windl. First-Principles Study of Boron Diffusion in Silicon. / W. Windl, M.M. Bunea, R. Stumpf, S.T. Dunham, M.P. Masquelier, // Phys. Rev. Lett., 83, 4345 (1999).
- 49. B.Sadigh. Mechanism of Boron Diffusion in Silicon: An Ab Initio and Kinetic Monte Carlo Study. / B.Sadigh, T.J.Lenosky, S.K.Theiss, M.Caturla, T.D. de la Rubia, and M.A.Foad, // Phys. Rev. Lett. 83, 4341–4344 (1999).
- 50. M. Hakala. *First-principles calculations of interstitial boron in silicon.* / M. Hakala, M. J. Pushka, R. M. Nieminen, // Phys.Rev. B, 61, 8155 (2000).
- P. Alippi. Atomic-scale characterization of boron diffusion in silicon. / P. Alippi, L. Colombo, and P. Ruggerone, A. Sieck, G. Seifert, and Th. Frauenheim. // Phys. Rev. B 64 (2001) 075207; P. Alippi. Energetics and diffusivity of atomic boron in silicon by density-functional-based tight-binding simulations. / P. Alippi, L. Colombo, P. Ruggerone. // Comput. Mater. Sci. 22 (2001) 44-48.
- 52. R. E. Liesegang, *Uber einige Eigenschaften von Gallerten.* / R. E. Liesegang // Naturw. Wochschr. 11, 353 (1896)
- 53. http://www.insilico.hu/liesegang/history/history.html
- 54. Kurt H. Stern. *The Liesegang Phenomenon*. / Kurt H. Stern // Chem. Rev., 1954, 54 (1), pp 79–99
- W. Ostwald, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* /ed. by W. Ostwald // Engelman, Leipeig (1897) p. 778.
- 56. S. Prager. Periodic Precipitation. / S. Prager, // J.Chem.Phys. 25(4) (1956) p.279
- G. Venz. Nucleation and colloidal growth in concentration gradients (Liesegang rings). / Gerd Venzl and John Ross, // J.Chem.Phys. 77(3) (1982) pp1302-1307;

Gerd V. Comment on pattern formation in precipitation processes. / Gerd Venzl and John Ross, // J.Chem.Phys. 77(3) (1982) pp1308-1313

- D.Feinn. Spontaneous pattern formation in precipitating systems. / D.Feinn,
 P.Ortoleva, W.Scalf, S.Schmidt, and M.Wolff, // J.Chem.Phys. 69(1) (1978) pp27-39
- 59. G. Venzl. Pattern formation in precipitation processes. I. The theory of competitive coarsening, / Gerd Venzl, // J.Chem.Phys. 85(4) (1986) pp1996-2005;
 G. Venzl. Pattern formation in precipitation processes. II. A postnucleation theory of Liesegang, / Gerd Venzl, // J.Chem.Phys. 85(4) (1986) pp2006-2011
- 60. G. T. Dee. *Patterns Produced by Precipitation at a Moving Reaction Front.* / G. T. Dee. // Phys. Rev. Lett. 57, 275–278 (1986).
- S.Solmi. High-concentration boron diffusion in silicon: Simulation of the precipitation phenomena. / S.Solmi, E.Landi, and F.Baruffaldi. // J. Appl. Phys. 68 (1990) 3250.
- 62. V.E.Borisenko. *Steady-State Solubility of Substitutional Impurities in Silicon.* / V.E.Borisenko and S.Y.Yudin. // Phys. Stat. Sol., (a)101 (1987) 123.
- 63. W. K. Hofker. Influence of annealing on the concentration profiles of boron implantations in silicon. / W. K. Hofker, H. W. Werner, D. P. Oosthoek and H. A. M. de Grefte. // Appl.Phys. A 2 (1973) 265-278
- 64. Ионная имплантация / Х.Риссел, И.Руге. // (М., Наука, 1983)
- 65. Гиббонс. Ионное внедрение в полупроводниках. Часть II. Образование и отжиг радиационных нарушений. / Гиббонс // ТИИЭР т.60 (1972) стр.53-94
- 66. А.Р. Челядинский. Дефектно-примесная инженерия в имплантированном кремнии. / А.Р. Челядинский, Ф.Ф. Комаров. // УФН т.173, №8 (2003) стр.813-846

- 67. E. Chason. *Ion beams in silicon processing and characterization*. / E. Chason, S. T. Picraux, J. M. Poate, J. O. Borland, M. I. Current, T. Diaz de la Rubia, D. J. Eaglesham, O. W. Holland, M. E. Law, C. W. Magee, J. W. Mayer, J. Melngailis and A. F. Tasch // J. Appl. Phys. 81 (1997) p.6513
- 68. Справочник по математике для инженеров и учащихся ВТУЗОВ. / И.Н. Бронштейн, К.А.Семендяев. / (М., Наука, 1980) с.786.
- 69. J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark. http://www.srim.org/
- M. D. Giles. Transient Phosphorus Diffusion Below the Amorphization Threshold. / M. D. Giles // J. Electrochem. Soc. 138, 1160 (1991).
- D. J. Eaglesham. Implant damage and transient enhanced diffusion in Si. / D. J. Eaglesham, P. A. Stolk, H.-J. Gossmann, T. E. Haynes, and J. M. Poate, // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 106, 191 (1995).
- 72. M. B. Huang. Trapping of Si interstitials in boron doping background: Boron clustering and the "+1" model. / M. B. Huang and I. V. Mitchell. // J. Appl. Phys. 85, 174 (1999)
- 73. S. B. Herner. Ion mass influence on transient enhanced diffusion and boron clustering in silicon: Deviation from the "+1" model. / S. B. Herner, H.-J. Gossmann, L. P. Pelaz, G. H. Gilmer, M. Jaraíz, D. C. Jacobson, and D. J. Eaglesham, // J. Appl. Phys. 83, 6182 (1998)
- 74. P. Ehrhart. Bound vacancy interstitial pairs in irradiated silicon. / P. Ehrhart, H. Zillgen, // NIM B 127-128 p27-31 (1997).
- 75. L. Fedina. Extended defects formation in Si Crystals by clustering of intrinsic point defects studied by in-situ electron irradiation in a HREM / L. Fedina, A. Gutakovskii, A. Aseev, J. Van Landuyt, J.Vanhellemont, // Phys.Stat.Sol.(a), v.171 (1999), p.147-157.; L. Fedina. Observation of vacancy clustering in FZ-Si

crystals during in situ electron irradiation in a high voltage electron microscope. / L. Fedina, J.Van Landuyt, J. Vanhellemont, and A.L. Aseev, // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 112, 133-138 (1996)

- 76. L. I. Fedina. Study of interaction of point defects with dislocations in silicon by means of irradiation in an electron microscope / L. I. Fedina, A. L. Aseev, // Phys. stat. sol. (a) v.95 (1986) p 517-529.
- 77. M. Tang. Intrinsic point defects in crystalline silicon: Tight-binding molecular dynamics studies of self-diffusion, interstitial-vacancy recombination, and formation volumes. / M. Tang, L. Colombo, J. Zhu, T.D. de la Rubia, // Phys. Rev. B 55, 14279 (1997)
- 78. N. E. B. Cowern. *Energetics of Self-Interstitial Clusters in Si.* / N. E. B. Cowern, G. Mannino, P. A. Stolk, F. Roozeboom, H. G. A. Huizing, J. G. M. van Berkum, F. Cristiano, A. Claverie, and M. Jaraiz, // Phys. Rev. Lett. 82, 4460 (1999)
- 79. C.J.Ortiz. A physically based model for the spatial and temporal evolution of selfinterstitial agglomerates in ion-implanted silicon. / C.J.Ortiz, P.Pichler, and T.Fühner, F.Cristiano, B.Colombeau and N.E.B.Cowern, // J. Appl. Phys. 96, 4866 (2004)
- 80. F. Schiettekatte. Direct evidence for 8-interstitial-controlled nucleation of extended defects in c-Si / F. Schiettekatte, S. Roorda, R. Poirier, M. O. Fortin, S. Chazal, and R. Héliou. // Appl. Phys. Lett. 77, 4322 (2000)
- 81. M. P. Chichkine. Growth of Precursors in Silicon Using Pseudopotential Calculations / M. P. Chichkine, M. M. De Souza, and E. M. Sankara Narayanan, // Phys. Rev. Lett. 88, 085501 (2002)
- 82. L. Colombo. *Native defects and their interactions in silicon* / L. Colombo. // Physica B: Condensed Matter, Volumes 273-274, (1999), Pages 458-462.
- 83. J. Zhu. *Ab initio pseudopotential calculations of B diffusion and pairing in Si. / J.* 203

Zhu, T.D. dela Rubia, L.H. Yang, C. Mailhiot, G. H. Gilmer. // Phys. Rev. B 54, 4741 (1996)

- 84. A.Claverie. *Extended defects in shallow implants* / A.Claverie, B.Colombeau, B.De Mauduit, C.Bonafos, X.Hebras, G.Ben Assayag, F.Cristiano, // Appl.Phys.A 76, 1025 (2003)
- 85. Cristiano F. Ion beam induced defects in crystalline silicon. / Cristiano F, Cherkashin N, Hebras X, Calvo P, Lamrani Y, Scheid E, de Mauduit B, Colombeau B, Lerch W, Paul S, Claverie A, // Nucl Instrum Meth B 216 pp.46-56 (2004).
- 86. J. Kim. Stability of Si-Interstitial Defects: From Point to Extended Defects. / Jeongnim Kim, Florian Kirchhoff, John W. Wilkins and Furrukh S. Khan, // Phys. Rev. Lett. 84, 503–506 (2000).
- 87. А.Л. Асеев. Скопления междоузельных атомов в кремнии и германии. / А.Л. Асеев, Л.И. Федина, Д. Хёэль, Х. Барч, // Новосибирск, Наука, 1991, Стр. 149; А. Aseev. Clusters of interstitial atoms in Silicon and Germanium. / А. Aseev, L. Fedina, D. Hoehl, H. Barsch. // Berlin, Academy Verlag, 1994, 152p.
- 88. Л.И.Федина. Взаимодействие точечных дефектов с атомами бора и фосфора в кристаллах Si при большой скорости генерации пар Френкеля. / Л.И.Федина, А.Л.Асеев. // ФТТ, т.32, в.1, с.60-68 (1990).
- 89. Л.И. Федина, О рекомбинации и взаимодействии точечных дефектов с поверхностью при кластеризации точечных дефектов в Si. // ФТП, том 35, вып. 9, стр. 1120 (2001).
- Seiji Takeda, An Atomic Model of Electron-Irradiation-Induced Defects on {113} in Si. // Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) pp. L639-L642.
- 91. M. Kohyama. Atomic structure and energy of the {113} planar interstitial defects in Si / Masanori Kohyama, Seiji Takeda. // Phys. Rev. B 46, 12305–12315 (1992);
 M. Kohyama. Tight-binding study of the {113} planar interstitial defects in Si /

Masanori Kohyama, Seiji Takeda. // Phys. Rev. B 51, 13111–13116 (1995); J. Kim. *Extended Si {311} defects.* / J. Kim, J.W. Wilkins, F.S. Khan, A. Canning, // Phys. Rev. B 55, 16186–16197 (1997).

- 92. K.S. Jones. Studies of the interactions between (311) defects and type I and II dislocation loops in Si+ implanted silicon. / K.S. Jones, J. Liu, V. Krishnamoorthy, L. Zhang, R.T. DeHoff. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 106, 227-232 (1995).
- 93. K.S. Jones. Systematic Analysis of Defects in Ion Implanted Silicon. / K.S. Jones,
 S. Prussin, and E.R.Weber. // Appl. Phys. A 45 (1988) 1-34.
- 94. Дж. Хирт. *Теория Дислокаций.* / Дж. Хирт, И. Лоте. // Москва. Атомиздат. 1972 г. стр. 262.
- 95. Асеев А.Л. О структуре дефектов упаковки окисления в кремнии / Асеев А.Л., Цтглер М., Федина Л.И., // ПОВЕРХНОСТЬ. Физика, химия, механика N10 (1985) стр. 70-77.
- 96. J. Li. *{311} defects in silicon: The source of the loops /* Jinghong Li and Kevin S. Jones, // Appl. Phys. Lett. 73, 3748 (1998); L. S. Robertson. *Annealing kinetics of {311} defects and dislocation loops in the end-of-range damage region of ion implanted silicon.* / L. S. Robertson, K. S. Jones, L. M. Rubin, and J. Jackson. // J. Appl. Phys. 87, 2910 (2000).
- 97. C. T. Chou. *{111} defects in 1-MeV-silicon-ion-implanted silicon*. / C. T. Chou, D. J. H. Cockayne, J. Zou, P. Kringhoj, and C. Jagadish, // Phys.Rev. B v.52 pp.17223-17230 (1995).
- 98. L.Fedina. On the mechanism of {111}-defects formation in silicon studied by in situ electron irradiation in a high resolution electron microscope. / L.Fedina, A.Gutakovskii, A.Aseev, J.Van Landuyt and J.Vanhellemonts, // Philosophical Magazine A, 1998, Vol.77, No.2, pp.423-435.
- 99. C. Bonafos. Ostwald Ripening of end-of-range defects in silicon. / C. Bonafos, D.

Mathiot, and A. Claverie, // J. Appl. Phys. Vol. 83 (1998), pp.3008-3017.

- J. Liu. Evolution of dislocation loops in silicon in an inert ambient—I. / J. Liu, M. E. Law, K. S. Jones, // Solid-State Electronics 38, 1305-1312 (1995).; S. Chaudhry. Evolution of dislocation loops in silicon in an inert ambient—II. / S. Chaudhry, J. Liu, K. S. Jones, M. E. Law, // Solid-State Electronics 38, 1313-1319 (1995).
- F. Cristiano. Formation energies and relative stability of perfect and faulted dislocation loops in silicon. / F. Cristiano, J. Grisolia, B. Colombeau, M. Omri, B. de Mauduit, A. Claverie, L. F. Giles, and N. E. B. Cowern, // J. Appl. Phys. 87, 8420 (2000).
- 102. C. Bonafos. Transient enhanced diffusion of dopant in preamorphised Si: The role of EOR defects / C. Bonafos, A. Martinez, M.M. Faye, C. Bergaud, D. Mathiot, A. Claverie, // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 106, 222-226 (1995).
- 103. D. K. Sadana. Boron redistribution in arsenic-implanted silicon and shortchannel effects in metal-oxide-semiconductor field effect transistors. / D. K. Sadana, A. Acovic, B. Davari, D. Grutzmacher, H. Hanafi, and F. Cardone, // Appl. Phys. Lett. 61, 3038 (1992).
- 104. J. Xia. Boron segregation to extended defects induced by self-ion implantation into silicon / J. Xia, T. Saito, R. Kim, T. Aoki, Y. Kamakura, and K. Taniguchi, // J. Appl. Phys. 85, 7597 (1999).; J. Xia Studies of Boron Segregation to {311} Defects in Silicon-Implanted Silicon. / Jianxin Xia, Tomoya Saito, Ryangsu Kim, Takenori Aoki, Yoshinari Kamakura and Kenji Taniguchi. // Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) pp. 2319-2323
- 105. G.D. Watkins. Defects in irradiated silicon: EPR and electron-nuclear double resonance of interstitial boron. / G.D. Watkins. // Phys. Rev. B 12 (1975) 5824
- 106. J. R. Troxell. Interstitial boron in silicon: A negative-U system. / J. R. 206

Troxell and G. D. Watkins, // Phys. Rev. B 22, 921–931 (1980).

- 107. J. Zhu, *Ab initio pseudopotential calculations of dopant diffusion in Si //* Comput. Mater. Sci. 12, (1998), 309-318.
- 108. P. A. Stolk. Trap-limited interstitial diffusion and enhanced boron clustering in silicon. / P. A. Stolk, H.-J. Gossmann, D. J. Eaglesham, D. C. Jacobson, and J. M. Poate, H. S. Luftman. // Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 568.
- S. Mirabella. Self-interstitial diffusion and clustering with impurities in crystalline silicon. / S. Mirabella, D. De Salvador, E. Napolitani, F. Giannazzo, G. Impellizzeri, G. Bisognin, A. Terrasi, V. Raineri, M. Berti, A. Carnera, A. V. Drigo, F. Priolo. // Nucl. Instr. and Meth. B 216 (2004) 80-89.
- F. Cristiano. Clusters formation in ultralow-energy high-dose boronimplanted silicon. / F. Cristiano, X. Hebras, N. Cherkashin, A. Claverie, W. Lerch, and S. Paul. // Appl. Phys. Lett. 83, 5407 (2003).
- L. Pelaz. B diffusion and clustering in ion implanted Si: The role of B cluster precursors. / L. Pelaz, M. Jaraiz, G. H. Gilmer, H.-J. Gossmann, C. S. Rafferty, D. J. Eaglesham, and J. M. Poate. // Appl. Phys. Lett. 70, 2285 (1997).
- 112. Н.К. Калиткин. *Численные методы //* (М., Наука, 1978) гл.9, с.368.
- 113. А. А. Самарский. *Теория разностных схем* // (М., Наука, 1983.) гл. 3, с.
 141.
- 114. *Numerical Recipes in C*, // (Cambridge University Press, 2002) pp.855-856
- 115. P. M. Fahey. Point defects and dopant diffision in Si. / P. M. Fahey, P. B. Griffin and J. D. Plummer. // Rev. Mod. Phys. 61, 289 (1989).
- 116. P. Pichler. Diffusion and activation of dopants in silicon and advanced silicon-based materials. / P. Pichler, C.J. Ortiz, B. Colombeau, N.E.B. Cowern, E. Lampin, S. Uppal, M.S.A. Karunaratne, J.M. Bonar, A.F.W. Willoughby, A. Claverie, F. Cristiano, W. Lerch and S. Paul. // Phys. Scr. T126 (2006) 89–96.
- 117. R. B. Fair. Modeling Rapid Thermal Diffusion of Arsenic and Boron in

Silicon. / R. B. Fair, J. J. Wortman, and J. Liu. // J. Electrochem. Soc. 131 2387 (1984).

- S.Solmi. *Diffusion of boron in silicon during post-implantation annealing*. /
 S.Solmi, F.Baruffaldi, R.Canteri. // J.Appl.Phys. 69 (1991) 2135-2142.
- L. S. Robertson. Correlation of end-of-range damage evolution and transient enhanced diffusion of boron in regrown silicon. / L. S. Robertson, M. E. Law, K. S. Jones, L. M. Rubin, J. Jackson, P. Chi, and D. S. Simons. // Appl. Phys. Lett. 75, 3844 (1999).
- L. H. Zhang. Transient enhanced diffusion without {311} defects in low energy B+-implanted silicon. / L. H. Zhang, K. S. Jones, P. H. Chi, and D. S. Simons. // Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 2025.
- 121. A. Agarwal. Boron-enhanced diffusion of boron from ultralow-energy ion implantation. / A. Agarwal, H.-J. Gossmann, D. J. Eaglesham, S. B. Herner, A. T. Fiory, and T. E. Haynes. // Appl. Phys. Lett. 74, 2435 (1999).
- 122. N. E. B. Cowern. Boride-enhanced diffusion in silicon: Bulk and surface layers. / N. E. B. Cowern, M. J. J. Theunissen, F. Roozeboom, and J. G. M. van Berkum. // Appl. Phys. Lett. 75, 181 (1999).
- П. Хирш. Электронная микроскопия тонких кристаллов. / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан. // Москва: Мир. 1968г.
- 124. Г. Томас. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. / Г. Томас, М.Дж. Гориндж. // М.: Наука, 1983.
- 125. Л. М. Утевский. *Дифракционная* электронная микроскопия в металловедении. // М.: Металлургия, 1973.
- 126. Дж. Спенс. Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения. // М.: Наука, 1986.
- 127. Richard L.Petritz, Theory of an experiment for measuring the mobility and density of carriers in the space-charge region of a semiconductor surface. //

Physical Review - (1958), Vol.110, No.6, pp.1254-1262.

- 128. Кучис Е.В. *Методы исследования эффекта Холла.* // М.: Советское радио, 1974. 328с.
- 129. Фистуль В.И. Сильно легированные полупроводники. // М.: Наука, 1967.
- 130. Бонч-Бруевич В.Л. Физика полупроводников. / Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. // М.: Наука, 1977.
- Won-Eui Hong. Activation and deactivation in heavily boron-doped silicon using ultra-low-energy ion implantation. / Won-Eui Hong and Jae-Sang Ro. // J.Appl.Phys 97, 013530 (2005).
- 132. E.Landi. Electrical Activation of Boron-Implanted Silicon During Rapid Thermal Annealing. / E.Landi, A.Armigliato, S.Solmi, R.Kogler and E.Wieser. // Appl. Phys. A 47, 359 (1988).
- 133. W.K.Hofker. Boron implantations in silicon: A comparison of charge carrier and boron concentration profiles. / W.K.Hofker, H.W.Werner, D.P.Oosthoek, and N.J.Koeman. // Appl.Phys. 4 (1974) 125-133.
- J.C.North. Channeling Study of Boron-Implanted Silicon. / J.C.North, W.M.Gibson. // Appl. Phys. Lett. 16 (1970) 126.
- T.E.Seidel. The isothermal annealing of boron implanted silicon. /
 T.E.Seidel, A.U.Mac Rae. // Rad.Effects 7 (1971) 1.
- E.Wieser. *Electrical activation and damage annealing of boron-implanted silicon by flash-lamp irradiation*. / E.Wieser, D.Panknin. // Phys.Stat.Solidi (a) 82 (1984) 171.
- G. L. Vick. Solid Solubility and Diffusion Coefficients of Boron in Silicon. /
 G. L. Vick and K. M. Whittle. // J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1142.
- 138. F.N.Schwettmann. *Characterization of incomplete activation of high-dose* boron implants in silicon. // J. Appl. Phys. 45 (1974) 1918.
- 139. K. Feklistov. Boron nonuniform precipitation in Si at the Ostwald ripening

stage. / Konstantin Feklistov, Ludmila I. Fedina. // Physica B 404 (2009) 4641– 4644

- 140. К.В. Феклистов. Преципитация бора в Si при высокодозной имплантации / К.В. Феклистов, Л.И. Федина, А.Г. Черков. // ФТП, 2010 г. том 44, вып. 3, стр 302-305.
- 141. S.M. Myers. Metal gettering by boron-silicide precipitates in boronimplanted silicon. / S.M. Myers, G.A. Petersen, T.J. Headley, J.R. Michael, T.L. Aselage, C.H. Seager. // Nucl. Instrum. Meth. B 127-128 (1997) 291.
- 142. I. Mizushima. Precipitation of Boron in Highly Boron-Doped Silicon. / I. Mizushima, Y. Mitani, M. Koike, M. Yoshiki, M. Tomita and S. Kambayashi. // Jpn.J.Appl.Phys. 37 (1998) 1171-1173, Pt.1, No.3B.
- 143. K.K. Larsen. The damage recovery and electrical activation of shallow boron implants in silicon: The effects of high energy implants. / K.Kyllesbech Larsen, V.Privitera, S.Coffa, F.Priolo, C.Spinella, M.Saggio, S.U.Campisano. // Nucl. Instrum. Meth. B 112 (1996) 139.
- I. L. Hoard. On the structure of elementary boron. / J. L. Hoard, S. Geller,
 R. E. Hughes. // J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 1892–1893.
- 145. Г.В.Самсонов. Бор его соединения и сплавы. / Г.В.Самсонов, Л.Я.Марковский, А.Ф.Жигач, М.Г.Валяшко. // Изд. Акад. Наук Украинской ССР, Киев 1960.
- 146. Программа Crystal-TRIM из комплекса программ Synopsys ISE TCAD Release 10.0.
- 147. Е.Г. Тишковский. Перераспределение атомов фосфора, имплантированных в сильно легированный бором кремний. / Е.Г. Тишковский, В.И. Ободников, А.А. Таскин, К.В. Феклистов, В.Г. Серяпин. // ФТП, 2000, том 34, вып. 6, стр. 655-659.
- 148. Е.Г.Тишковский. Перераспределение атомов примесей при

термообработках в сильно легированном бором кремнии, облученном ионами фосфора. / Е.Г.Тишковский, В.И.Ободников, К.В.Феклистов, Б.А.Зайцев, А.А.Таскин, В.Г.Серяпин. // Известия Высших Учебных Заведений ФИЗИКА (2000), т.43, N11, стр.241-245.

149. Е.Г.Тишковский, Квазихимическое взаимодействие компонентов в процессе релаксации неравновесных дефектно-примесных подсистем, созданных имплантацией ионов в кристаллы кремния. // Совешание по росту кристаллов, пленок и дефектам структуры кремния, КРЕМНИЙ-2002, 9-12 Июля 2002 г., Новосибирск, Академгородок. Труды конференции стр.101