

03

Изучение микроструктуры кристаллов Si, подвергнутых облучению быстрыми H^+ -ионами и термообработке, методами высокоразрешающей трехкристальной рентгеновской дифрактометрии и электронной просвечивающей микроскопии

© В.Е. Асадчиков¹, И.Г. Дьячкова¹, Д.А. Золотов¹, Ф.Н. Чуховский¹, Л.М. Сорокин²

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Федеральный научно-исследовательский центр „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: sig74@mail.ru

Поступила в Редакцию 29 мая 2019 г.

В окончательной редакции 29 мая 2019 г.

Принята к публикации 4 июня 2019 г.

Были изучены структурные особенности образования радиационных дефектов в имплантированных протонами слоях кремниевых пластин в процессе их термической обработки. Из анализа результатов исследований методами высокоразрешающей трехкристальной рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии, получены новые данные о природе, характеристиках и концентрации микродефектов в кристаллах Si, облученных протонами с энергиями $100 + 200 + 300$ keV, с общей дозой $2 \cdot 10^{16}$ см⁻², и эволюции дефектной структуры при термообработке в широком диапазоне температур от 200 до 1100°C.

Ключевые слова: кремний, ионы водорода, трехкристальная рентгеновская дифрактометрия, просвечивающая электронная микроскопия, постимплантационный отжиг, радиационные дефекты.

DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48245.498

1. Введение

В последние годы [1–6] имплантация ионов различных химических элементов широко используется на практике для разработки и производства микроэлектронных полупроводниковых приборов. Особый интерес представляет использование в качестве инструмента радиационного легирования кристаллических подложек ионов H^+ (протонов). Это связано с тем, что при таком способе легирования не требуются высокие температуры отжига после имплантации ионов, не возникают сложные комплексы дефектов, и в то же время, формируются легированные кристаллические слои толщиной в интервале от $0.1 \mu\text{m}$ до 1mm . При этом как радиационное дефектообразование в результате образования комплексов в ходе химических реакций, так и скопление атомов водорода являются факторами, определяющими изменение характеристик полупроводниковых материалов после ионной имплантации. Одним из основных направлений радиационного легирования является образование скрытых нарушенных слоев, с иными, чем в основной матрице электрофизическими характеристиками. Поэтому путем подбора режимов имплантации и отжига мы получаем возможность с определенной точностью управлять не только процессом формирования этих слоев в полупроводниковых кристаллах, но и контролируемо изменять электрофизические характеристики по глубине. Сегодня

данная модификация полупроводниковых материалов уже находит практическое применение, но исследования в этой области продолжают развиваться [7–11].

В настоящей работе представлены результаты систематического изучения природы и характеристик микродефектов, формирующих скрытые нарушенные слои в кремниевых подложках при облучении протонами, а также их эволюции в широком интервале температур постимплантационного отжига. В качестве методов исследования были применены высокоразрешающая трехкристальная рентгеновская дифрактометрия (ТРД) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Применение ТРД дало возможность повысить разрешение метода и разделить когерентное и диффузное рассеяние. Из анализа диффузной составляющей рассеяния рентгеновских лучей, оказалось возможным определить количественные характеристики микродефектной структуры кремния.

2. Экспериментальные методики. Описание приготовления образцов

Исследования проводились на кремниевых пластинах n -типа ($\rho = 100 \text{Om} \cdot \text{cm}$) с ориентацией (111). Образцы подвергались последовательному облучению протонами с энергиями $100 + 200 + 300$ keV, при общей дозе

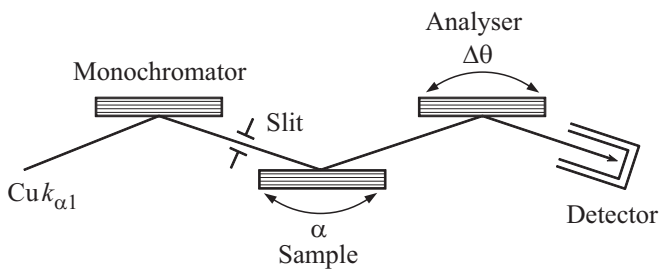


Рис. 1. Метод регистрации карты обратного пространства (КОП).

$2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ и последующему отжигу в вакууме, при температурах от 200 до 1100°C, с шагом 50°C по 2 часа на каждой стадии. Нижний предел времени отжига обусловлен чувствительностью рентгенодифракционного метода исследования структуры нарушенного слоя. Увеличение времени отжига не приводило к существенным изменениям состояния нарушенного слоя при данной температуре. Плотность тока протонов не превышала $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, что не приводило к повышению температуры кристаллов выше 50°C.

Выбор дозы связан с необходимостью получения слоя с максимальным количеством нарушений, но стабильными свойствами. Из литературных данных известно [12], что увеличение дозы выше величины $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ приводит к формированию газовых пузырей и разрушению кристаллов кремния при последующей термообработке. Выбор энергий имплантированных протонов обусловлен необходимостью создать нарушенный слой на глубинах, соизмеримых с глубиной залегания p - n -перехода в реальных заводских структурах, но не превышающих глубину экстинкции. В таких условиях есть возможность исследовать изменение эффективности облучения в зависимости от глубины залегания дефектных слоев рентгеновскими методами.

Профили распределения радиационных дефектов, построенные по методу Монте-Карло, имеют четко выраженную колокообразную форму с максимумом, смещающимся в глубь кристалла с ростом энергии [13]. Ширина профиля растет с увеличением энергии ионов, а высота максимума уменьшается с ростом энергии, однако в итоге, судя по площади кривой, с ростом энергии имплантации наблюдается прирост общего числа дефектов, приходящихся на один ион. Таким образом, при имплантации образца протонами с энергией, последовательно увеличивающейся от 100 до 300 keV, можно создать квазиоднородный, „размытый“ по глубине кристалла нарушенный слой толщиной, большей, чем при имплантации с одной энергией. В следствие этого, для решения практических задач и повышения чувствительности рентгенодифракционного метода исследования, образец имплантировали протонами с $E = 100 + 200 + 300 \text{ keV}$.

Рентгенодифракционные измерения проводились с помощью трехкристалльного рентгеновского дифрактомет-

ра ТРС УАР ПП-80-001 с использованием характеристического $\text{Cu}k_{\alpha 1}$ излучения, длиной волны $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$, для образцов Si(111), ориентированных в положение, отвечающее брэгговскому отражению [333] (рис. 1). Отметим, во всех экспериментах характеристическая $\text{Cu}k_{\lambda 2}$ -линия обрезалась щелью коллиматора, так что на образец падал пучок монохроматического излучения $\text{Cu}k_{\lambda 1}$.

Регистрируемая интенсивность дифрагированного от образца излучения $I(\Delta\theta, \alpha)$ является функцией углов поворота образца (α) и анализатора ($\Delta\theta$), связанных в плоскости рассеяния с составляющими вектора обратного рассеяния q соотношениями

$$q_x = \frac{(2\alpha - \Delta\theta) \sin \theta_B}{\lambda}, \quad q_z = \frac{\Delta\theta \cos \theta_B}{\lambda}, \quad (1)$$

где q_x и q_z — проекции вектора q на плоскость дифракции (111), θ_B — угол Брэгга.

Здесь ось z направлена параллельно нормали к входной поверхности образца, т.е. параллельна вектору дифракции, а ось x — перпендикулярна ему. Измерения распределения интенсивности рассеяния $I(\Delta\theta, \alpha)$ проводились вдоль направления $q_z \parallel [111]$ и $q_x \parallel [121]$ в окрестностях узлов, [111] и [333], карты обратного рассеяния (КОП). Для коллимации падающего на образец пучка рентгеновского излучения использовались горизонтально-ограничивающая щель 0.5 mm и вертикально-ограничивающая щель 3 mm.

Съемки в схеме ТРД осуществлялись, как поворотом исследуемого кристалла при неподвижном анализаторе, получая, таким образом, интенсивность $I(\Delta\theta, \alpha)$ вдоль сечений q_x , перпендикулярных вектору дифракции [333], на расстоянии q_z от узла обратной решетки, так и синхронным поворотом обоих кристаллов, причем анализатора — на угол в два раза больший угла поворота образца, получая распределение интенсивности вдоль сечения вдоль q_z . Для исключения вклада от динамического пика измерения проводились с фиксированной угловой отстройкой $q_x = +30 \text{ arcsec}$, превышающей ширину главного пика в сечениях $q_z = \text{const}$. Кроме того, снимались сечения окрестностей узла [333] КОП, вращением анализатора при углах отклонения образца от точного брэгговского положения, соответствующих положениям пиков интенсивности рассеяния от имплантированных слоев. Таким образом, получали различные кривые распределения интенсивности $I(\Delta\theta, \alpha)$, поворачивая анализатор на угол $\Delta\theta$.

Для всех образцов измерения проводились при следующих параметрах: 1) „съемка q_x “, максимальный угол поворота образца 200 arcsec, с шагом 1 arcsec, 2) „съемка q_z “, максимальный угол поворота анализатора 300 arcsec, с шагом отворота анализатора от 2 до 10 arcsec, время набора импульсов в каждой точке от 1 до 10 sec.

Как известно [14–16], в методе ТРД из анализа распределения интенсивности диффузного рассеяния в различных направлениях в окрестности узлов КОП,

можно определить параметры микродефектов в имплантированных слоях кристаллов, такие как тип, мощность, размер и концентрация дефектов.

Так, тип дефектов, вакансионный или междоузельный, определялся по знаку асимметричной составляющей интенсивности диффузного рассеяния вдоль оси q_z (см. подробнее [17,18]).

Из периода осцилляций распределения интенсивности асимптотического рассеяния вдоль оси q_z , построенного в осях $(q_z, f(q_z))$, $f(q_z) = I_{\text{dif}} \cdot q_z^3$, определялась мощность микродефектов

$$C \approx \frac{1}{\mathbf{h}(q_{z2}^{2/3} - q_{z1}^{2/3})^3}, \quad (2)$$

где \mathbf{h} — вектор обратной решетки; q_{z1} и q_{z2} — координаты двух соседних максимумов $f(q_z)$ в q_z -сечении КОП. Применение таких координат предложено в [19] и обусловлено интерференцией лучей, диффузно рассеянных на дефектах характерного размера.

Средний размер микродефектов R находили по проекции на ось абсцисс q_x точки перегиба q_0 линеаризованной экспериментальной зависимости $I_{\text{dif}}(q_x)$, построенной для удобства в виде двойной логарифмической зависимости $\lg I = f(\lg q_x)$. Именно в этой точке происходит смена характера убывания интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей с хуанговского ($S_{\text{dif}}^H(q) \sim q^{-2}$) на асимптотическое (АДР) ($S_{\text{dif}}^A(q) \sim q^{-4}$) [20], где $S_{\text{dif}}^H(q)$ и $S_{\text{dif}}^A(q)$ — дифференциальные эффективные сечения рассеяния. Средний радиус R_0 дислокационных петель определялся из формулы (3)

$$q_0 = (\mathbf{G}\pi\mathbf{b}R_0^2)^{-1/2}. \quad (3)$$

где \mathbf{G} — вектор дифракции; \mathbf{b} — вектор Бюргерса. Где $C = \pi\mathbf{b}R_0^2$ — мощность дислокационных петель с вектором Бюргерса \mathbf{b} и радиусом R_0 .

Наконец, концентрация микродефектов определялась из измерений экспериментальных кривых интенсивности диффузного рассеяния с помощью их нормировки на тепловое диффузное рассеяние по методу, предложенному в [16].

В дальнейшем, более детальное исследование микродефектов в имплантированных слоях проводилось с использованием электронного просвечивающего микроскопа (ПЭМ) JEM-7, ускоряющее напряжение 100 kV. Из кремниевых пластин толщиной 2 mm изготавливались тонкие фольги с помощью использования стандартных методик приготовления образцов для исследований в ПЭМ таких как: резка, шлифовка, полировка, утонение образца с помощью ионного травления пучком ионов аргона до толщин порядка ~ 100 nm.

3. Результаты измерений

На логарифмических зависимостях интенсивности рассеяния рентгеновских лучей $I(q_x)$ от величины сме-

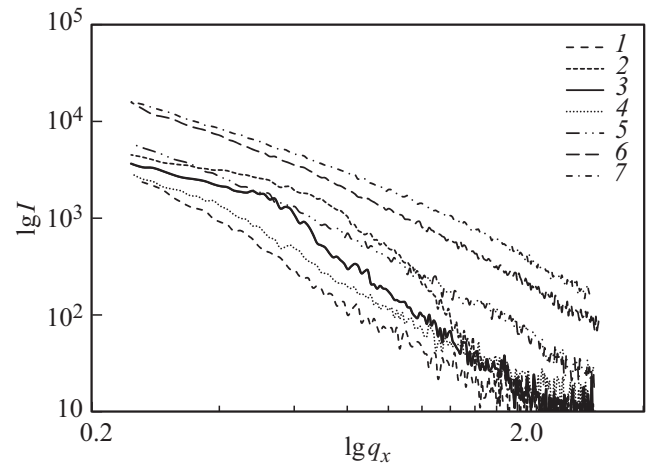


Рис. 2. Распределение интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей вдоль направления $q_x \parallel [12\bar{1}]$ вблизи узла $[[111]]$ для кристалла кремния, облученного протонами с энергией $E = 100 + 200 + 300$ keV, дозой $D = 2 \cdot 10^{16}$ cm $^{-2}$: 1 — без отжига; 2 — отжиг при $T = 200^\circ\text{C}$; 3 — отжиг при $T = 300^\circ\text{C}$; 4 — отжиг при $T = 400^\circ\text{C}$; 5 — отжиг при $T = 500^\circ\text{C}$; 6 — отжиг при $T = 600^\circ\text{C}$; 7 — отжига при $T = 1100^\circ\text{C}$.

щения точки измерения интенсивности от точного брэгговского положения в направлении, перпендикулярном вектору обратной решетки для всех типов исследованных образцов проявляется сильное диффузное рассеяние (рис. 2). Интенсивности $I(q_x)$, соответствующие любой точке \mathbf{q} для разных режимов постимплантационного отжига образцов заметно отличаются. Это может свидетельствовать о том, что микродефекты различного типа с несферической симметрией поля смещения создают объем искажений разной величины.

Кристалл после имплантации протонов, не подвергнутый термической обработке имеет минимальную интенсивность диффузного рассеяния вдоль q_x (рис. 2, кривая 1). Это можно объяснить присутствием в образце мелких микродефектов высокой симметрии, которые дают минимальный вклад в интенсивность в направлении q_x . В направлении же q_z наблюдается заметная интенсивность диффузного рассеяния по обе стороны от $q_z = 0$, с преобладанием рассеяния в направлении отрицательных q_z (рис. 3, кривая 1).

Как известно [21], помимо хуанговского рассеяния, симметрично распределенного относительно $q = 0$ $I_{\text{dif}}^H(-q) = I_{\text{dif}}^H(+q)$ вклад в диффузное рассеяние дает АДР, определяющее асимметричную часть рассеяния I_{dif}^A и приводящее к сдвигу распределения диффузного рассеяния в сторону положительных или отрицательных \mathbf{h} в соответствии со знаком деформации ΔV . Так для микродефектов, образованных из междоузельных атомов, $\Delta V > 0$, поэтому смещение распределения диффузного рассеяния произойдет в направлении положительных \mathbf{h} , для дефектов вакансионного типа ($\Delta V < 0$) — в направлении отрицательных \mathbf{h} . Следовательно, в нашем

случае, для кристалла после имплантации протонов преимущественным типом дефектов является вакансионный с, вероятно, сферической симметрией поля смещения. Вакансии, по-видимому, образовали ассоциации в виде мелких пор и дислокационных петель. Междоузельные дефекты на этих зависимостях в области $q_z > 0$ проявились в меньшей степени, чем вакансионные.

На распределении интенсивности диффузного рассеяния в направлении $[111]$ в области $q_z < 0$ видны четкие осцилляции (рис. 3, *a*, кривая 1). Мощность, оцененная из положений максимумов осцилляций по формуле (2), составила для дефектов вакансионного типа $9 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3$.

Полученный результат хорошо коррелирует с данными электронно-микроскопического исследования облученного кристалла. На электронно-микроскопических снимках были выявлены типичные радиационные дефекты как результат коагуляции точечных радиационных

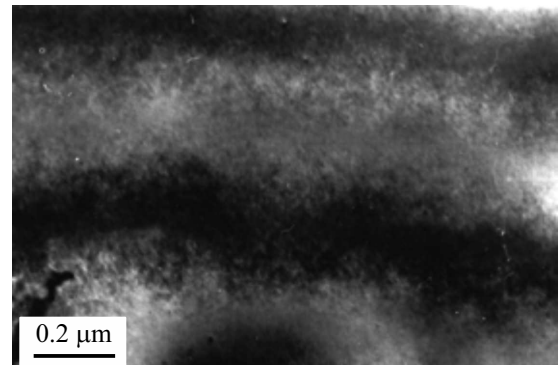


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение дефектной структуры в приповерхностном слое Si, облученного протонами с $E = 100 + 200 + 300 \text{ keV}$, $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, без термической обработки (увеличение $\times 35000$).

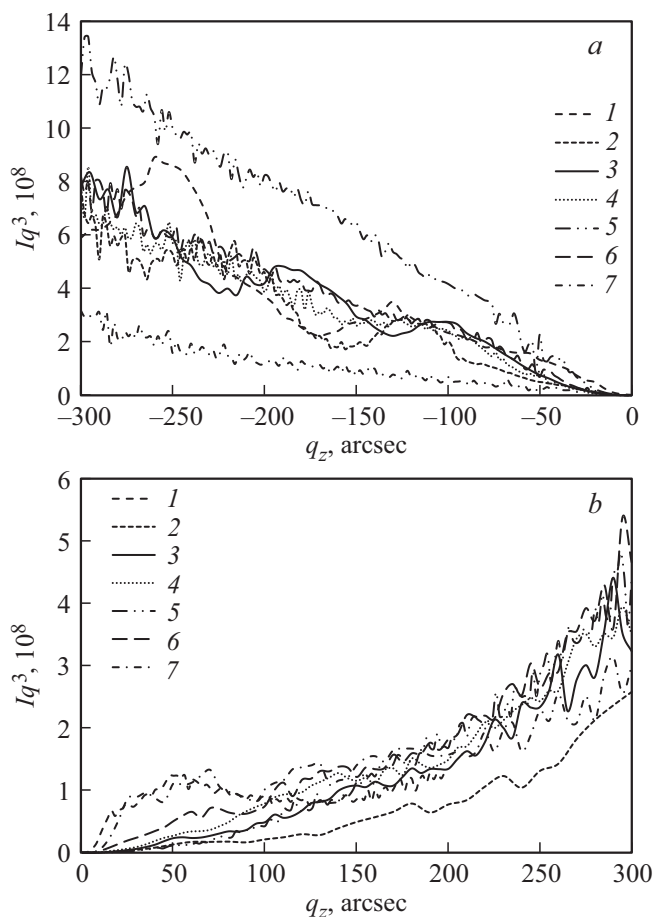


Рис. 3. Распределение интенсивности диффузного рассеяния вдоль направления $q_z \parallel [111]$ (*a* — $q_z < 0$; *b* — $q_z > 0$) вблизи узла $[[111]]$ для кристалла кремния, облученного протонами с энергией $E = 100 + 200 + 300 \text{ keV}$, дозой $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$: 1 — без отжига; 2 — отжиг при $T = 200^\circ\text{C}$; 3 — отжиг при $T = 300^\circ\text{C}$; 4 — отжиг при $T = 400^\circ\text{C}$; 5 — отжиг при $T = 500^\circ\text{C}$; 6 — отжиг при $T = 600^\circ\text{C}$; 7 — отжиг при $T = 1100^\circ\text{C}$.

дефектов с образованием водородных комплексов размером до 10 nm (рис. 4). Наблюдаются очень мелкие поры слабого контраста размером $\sim 10 \text{ nm}$, с концентрацией 10^{15} cm^{-3} . Так же выявлено образование очень мелких дислокационных петель, имеющих характерный деформационный, черно-белый контраст, средний размер дислокационных петель $\sim 5 \text{ nm}$, концентрация $\sim 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

Для облученного кристалла кремния после отжига при температуре 200°C увеличение интенсивности по q_x , особенно в области малых $q_x < 1 \mu\text{m}^{-1}$ (рис. 2, кривая 2), позволяет сделать вывод об увеличении концентрации сравнительно крупных дефектов несферической формы. Некоторое падение интенсивности при больших q_x говорит об уменьшении вклада от мелких дефектов.

Средняя мощность более крупной фракции дефектов, полученная по положению точки перегиба $q_0 \approx 0.25 \mu\text{m}^{-1}$ (граница перехода от хуанговского рассеяния к асимптотическому), составила $4 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$ и более мелких дефектов (по положению второй точки перегиба $q_0 \approx 1.6 \mu\text{m}^{-1}$) — $7 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3$. Одновременно, небольшое уменьшение интенсивности диффузного рассеяния и периода осцилляций по q_z также свидетельствует об укрупнении дефектов за счет уменьшения концентрации мелких дефектов (рис. 3, кривая 2).

Из вышесказанного можно сделать вывод, что наблюдаемое диффузное рассеяние рентгеновских лучей вызвано в основном присутствующими в кристалле микродефектами, так как диффузное рассеяние на дислокациях должно быть симметричным относительно $q_z = 0$, поскольку в этом случае объем сжатия равен объему растяжения. Данный факт подтверждается данными, полученными с помощью метода ПЭМ.

Характер изменения микродефектной структуры в процессе отжига позволяет предположить следующую картину дефектообразования. При температуре отжига 200°C происходит распад водородсодержащих дефектов,

образованных сразу после облучения, в результате которого происходит одновременное высвобождение атомов водорода и их диффузия с захватом на более устойчивых ловушках. Дефекты междоузельного типа создают более сложные комплексы, в том числе и с водородом, а также частично уходят на стоки, а также рекомбинируют с вакансиями. Это объясняет некоторое падение интенсивности диффузного рассеяния в направлении положительных q_z .

Одновременно начинают перестраиваться дефекты вакансионного типа с образованием микропор, различного рода полостей, пластинчатых дефектов, на внутренние поверхности которых начинает переходить водород с образованием Si–H связей. Толщина микропор увеличивается по мере наполнения их молекулярным H_2 и соответственно возрастает мощность дефектов вакансионного типа, которая была определена по периоду осцилляций со стороны отрицательных q_z (рис. 3, *a*, кривая 2) и составила $1.4 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$. Это соответствует микродефектам с эффективным радиусом $0.1 \mu\text{m}$. Полученный результат согласуется с расчетом средней мощности микродефектов по точке перегиба на графике $\lg I = f(\lg q_x)$ для направления q_x .

Отжиг исследуемого образца при температуре 300°C приводит к понижению интенсивности диффузного рассеяния на сечении вдоль q_x , причем в интервале малых значений (рис. 2, кривая 3). Это свидетельствует об уменьшении концентрации относительно крупных низкосимметричных дефектов. Наблюдаемое сужение области хуанговского рассеяния (положение точки перегиба $q_0 \approx 0.2 \mu\text{m}^{-1}$ сместилось в сторону меньших значений q_x) говорит об увеличении мощности микродефектов, а значит и размера. Кроме того, наличие области с наклоном при $q_x > 1.7 \mu\text{m}^{-1}$ говорит об одновременном присутствии двух видов дефектов с разными размерами: крупных, с мощностью, возросшей до величины $6 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$, что соответствует среднему размеру $0.3 \mu\text{m}$ и мелких, мощностью $5 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3$ и, соответственно, размером $0.05 \mu\text{m}$.

На q_z -распределении $f(q_z)$ (рис. 3, кривая 3) интенсивность диффузного рассеяния со стороны отрицательных значений (рис. 3, *a*, кривая 3) сохраняется, т.е. концентрация микродефектов высокой симметрии с отрицательным знаком дилатации практически не изменилась. Однако в то же время период осцилляций уменьшается, т.е. микродефекты вакансионного типа стали крупнее. Мощность, которая определяется по периоду осцилляций, составила $2.4 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$, что соответствует среднему размеру дефекта $\sim 0.2 \mu\text{m}$.

В то же время, интенсивность диффузного рассеяния со стороны $q_z > 0$ (рис. 3, *b*, кривая 3) возросла. Это может означать, что количество микродефектов внедренного типа со сферической симметрией поля смещения увеличилось. Отсутствие осцилляций на графике со стороны положительных q_z свидетельствует о наличии гладкого распределения микродефектов с положительным знаком дилатации по размерам. Тем не менее,

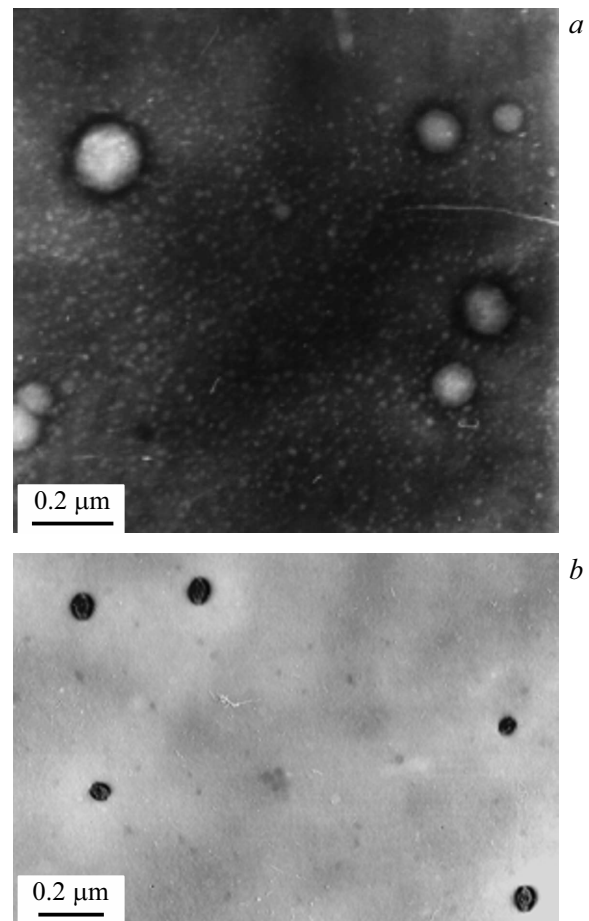


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение дефектной структуры в приповерхностном слое Si, облученного протонами с $E = 100 + 200 + 300 \text{ keV}$, $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, после отжига при $T = 300^\circ\text{C}$ (*a, b* — увеличение $\times 35000$).

приведенная (нормированная) интенсивность диффузного рассеяния со стороны отрицательных q_z (рис. 3, *a*, кривая 3) больше, чем со стороны положительных q_z (рис. 3, *b*, кривая 3), то есть преобладающим типом микродефектов являются микродефекты с отрицательным знаком дилатации.

Данные микроскопических исследований образца, отожженного при $T = 300^\circ\text{C}$ (рис. 5, *a*) выявили наличие круглых (овального вида) дефектов со светлым контрастом и средним размером порядка $75\text{--}150 \text{ nm}$ и концентрацией $\sim 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Скорее всего, это крупные поры (пузыри), оказавшиеся вскрытыми в приповерхностном слое при финишном утонении образца для ПЭМ. Темный ободок около светлого пятна обусловлен дифракционным контрастом вследствие локального клиновидного изменения толщины образца вблизи периферии самого дефекта. На этом снимке (рис. 5, *a*) видны также очень мелкие дефекты нерезкого изображения с очень слабым деформационным контрастом с концентрацией до 10^{13} cm^{-3} . По-видимому, это водородные пузырьки, находящиеся в объеме исследуемого образца.

Кроме того, выявлены пластинчатые дефекты, напоминающие дислокационные петли с симметричным дугообразным контрастом (рис. 5, *b*). Однако внутренний контраст очень сложный, возможно это контраст от одноатомной толщины пластинок, образованных атомами водорода. Средний размер таких дефектов 50–75 nm, при их концентрации порядка $3.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Отметим, что дефекты такого же типа были обнаружены авторами работы [22] при изучении кремния, подвергнутого имплантации ионами гелия.

На распределении интенсивности диффузного рассеяния вдоль q_x для облученного образца после отжига при 400°C (рис. 2, кривая 4) наблюдается дальнейшее падение интенсивности при малых q_x , то есть уменьшение концентрации относительно крупных несферических дефектов. Несколько выросла интенсивность при $q_x > 1.6 \mu\text{m}^{-1}$, то есть увеличился вклад от сравнительно мелких дефектов.

Точка перегиба на границе перехода от хуанговского рассеяния к асимптотическому смещается в сторону меньших значений q_x , что свидетельствует об увеличении мощности и, соответственно, размера дефектов вдоль направления параллельного поверхности образца. Однако, на линеаризованной зависимости $\lg I = f(\lg q_x)$ (рис. 2, кривая 4) трудно выделить участки, отвечающие хуанговскому и асимптотическому рассеянию. Это, вероятно, связано с тем, что в исследуемом кристалле присутствуют микродефекты с разными размерами: от достаточно крупных (с мощностью $9 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$ и соответственно размером $0.7 \mu\text{m}$, определенным по положению точки перегиба в области $q_0 \approx 0.18 \mu\text{m}^{-1}$) до мелких (с мощностью $1.2 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3$, размером $0.08 \mu\text{m}$, точка перегиба $q_0 \approx 1.8 \mu\text{m}^{-1}$). Отсутствие характерного размера микродефектов подтверждается также отсутствием осцилляций на зависимости $f(q_z)$ вдоль q_z (рис. 3, кривая 4).

Интенсивность диффузного рассеяния со стороны $q_z < 0$ (рис. 3, *a*, кривая 4) не изменилась, по сравнению с кривой для 300°C (рис. 3, *a*, кривая 3), а это значит, и не изменилось количество микродефектов вакансионного типа со сферической симметрией поля смещений. Интенсивности же со стороны $q_z > 0$ (рис. 3, *b*, кривая 4) продолжает расти, что свидетельствует об увеличении количества дефектов внедренного типа.

Из анализа данных, полученных из измерений распределения интенсивности диффузного рассеяния следует, что с ростом температуры термообработки до 400°C увеличивается количество и, соответственно, давление молекул и атомов водорода в дефектах вакансионного типа (порах), в результате усиления процесса распада исходных, после облучения водородсодержащих дефектов. Под действием возросшего давления газообразного водорода внутри пор, они начинают объединяться вдоль направления q_x параллельного поверхности образца, в результате чего увеличивается их мощность и размер (рис. 2, кривая 4).

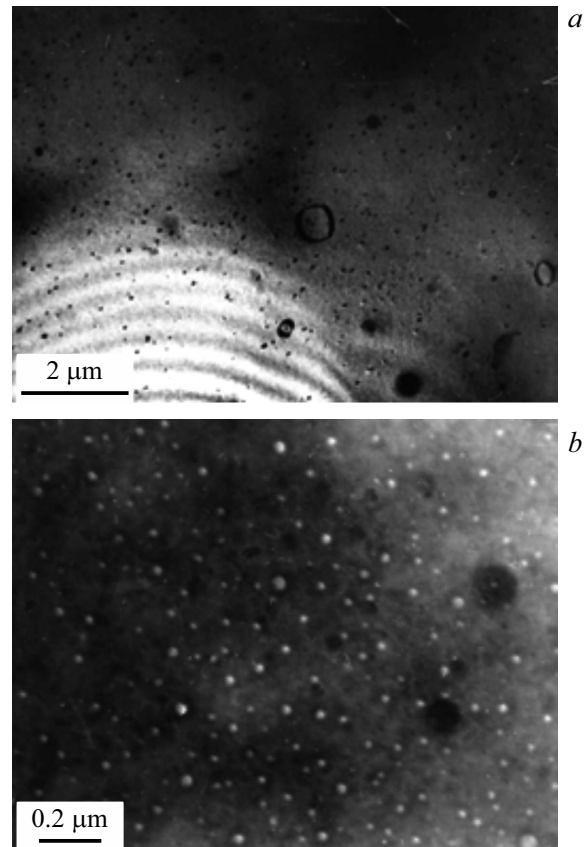


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение дефектной структуры в приповерхностном слое Si, облученного протонами с $E = 100 + 200 + 300 \text{ keV}$, $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, после отжига при $T = 500^\circ\text{C}$ (*a* — увеличение $\times 14300$; *b* — увеличение $\times 35000$).

Освободившиеся от водорода собственные радиационные дефекты при данной температуре отжига начинают коагулировать с образованием мелких дислокационных петель и кластеров, о чем свидетельствует увеличение интенсивности при $q_x > 1.8 \mu\text{m}^{-1}$.

При повышении температуры отжига до 500°C наблюдается резкое увеличение интенсивности диффузного рассеяния, как на сечении вдоль q_x (рис. 2, кривая 5), так и на q_z -сечении (рис. 3, кривая 5). Следовательно, увеличивается концентрация микродефектов, как с несферическим, так и со сферическим симметричным полем смещения. Причем, интенсивность диффузного рассеяния при $q_z < 0$ (рис. 3, *a*, кривая 5), то есть на дефектах вакансионного типа, увеличивается почти в два раза и явно преобладает над интенсивностью при $q_z > 0$ (рис. 3, *b*, кривая 5) на дефектах внедренного типа.

Это относится, как к крупным дефектам, средняя мощность которых возросла до $15 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$, так и к относительно мелким микродефектам со средней мощностью $1.4 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$. Более мелкие дефекты были идентифицированы с помощью ПЭМ, как полные дислокационные петли междоузельного типа с вектором Бюргерса $\mathbf{b} = \frac{1}{2} \langle 110 \rangle$, расположенные в наклонных и перпенди-

кулярных к поверхности плоскостях $\{110\}$ (рис. 6, *a*). Их средний радиус составил $\sim 0.1 \mu\text{m}$. Эти петли дают основной вклад в интенсивность диффузного рассеяния в области $q_z > 0$. Размер крупных дефектов, идентифицированных с помощью ПЭМ как поры (пузыри), составил $\sim 1.2 \mu\text{m}$. Кроме того, методом электронной микроскопии были выявлены мелкие поры, размером 50–75 nm, концентрацией $\sim 10^{13} \text{cm}^{-3}$ (рис. 6, *b*). Обращает на себя внимание то, что размер мелких пор при температуре отжига 500°C вырос почти в 7 раз, а концентрация снизилась на два порядка по сравнению с облученным образцом, что можно объяснить процессом объединения и коагуляции их с повышением температуры отжига.

Значительное увеличение интенсивности диффузного рассеяния вдоль q_x и $q_z < 0$ связано с повышением подвижности ионов водорода при температуре отжига 500°C . Предположительно, он активно собирается в поры, превращая их в пузыри, в которых образуются дополнительные кластеры молекулярного водорода, в результате чего возрастает в них внутреннее давление и соответственно размер (мощность). Вместе с тем, идет конкурирующий процесс: на краю некоторых блистеров образуются трещины, за счет разрыва слабых Н–Н связей, через которые выходит содержащийся внутри водород. Выходя из полостей, водород растворяется в кремнии, диффундирует к поверхности и выходит из образца. Следы „исчезнувших“ пузырей в виде скопления мелких ($< 0.1 \mu\text{m}$) пор обнаруживаются с помощью ПЭМ (рис. 6, *b*). Они и являются причиной повышения интенсивности диффузного рассеяния при $q_x > 1.8 \mu\text{m}^{-1}$.

С увеличением температуры отжига до 600°C интенсивность диффузного рассеяния на сечении вдоль q_x продолжает расти (рис. 2, кривая *b*). Однако на графике $\lg I = f(\lg q_x)$ линейные участки, соответствующие хаунговскому и асимптотическому рассеянию, не проявляются. Отсюда, можно заключить, что в кристалле присутствуют низкосимметричные микродефекты разных размеров, и их концентрация с температурой отжига возросла.

Между тем, концентрация дефектов вакансионного типа со сферической симметрией поля смещения уменьшилась, о чем свидетельствует падение интенсивности диффузного рассеяния в направлении отрицательных q_z (рис. 3, *a*, кривая *b*). Со стороны положительных q_z (рис. 3, *b*, кривая *b*) интенсивность, а значит и концентрация микродефектов междоузельного типа, практически не изменилась. Уменьшение интенсивности диффузного рассеяния в области $q_z < 0$ практически до исходного уровня свидетельствует об активизировании процесса выхода водорода из пузырей при данной температуре отжига и, соответственно, уменьшении их концентрации. Этот процесс приводит к формированию разупорядоченного слоя, насыщенного мелкими вакансионными порами и дислокационными петлями. В результате наблюдается рост интенсивности вдоль направления q_x (рис. 2, кривая *b*).

Наконец, отжиг при температуре 1100°C приводит к полному выходу водорода из образца, о чем свидетельствует минимальная интенсивность диффузного рассеяния в области $q_z < 0$ (рис. 3, *a*, кривая 7). Пузыри, вследствие выхода из них водорода, „сдуваются“ с формированием термически стабильных кластеров

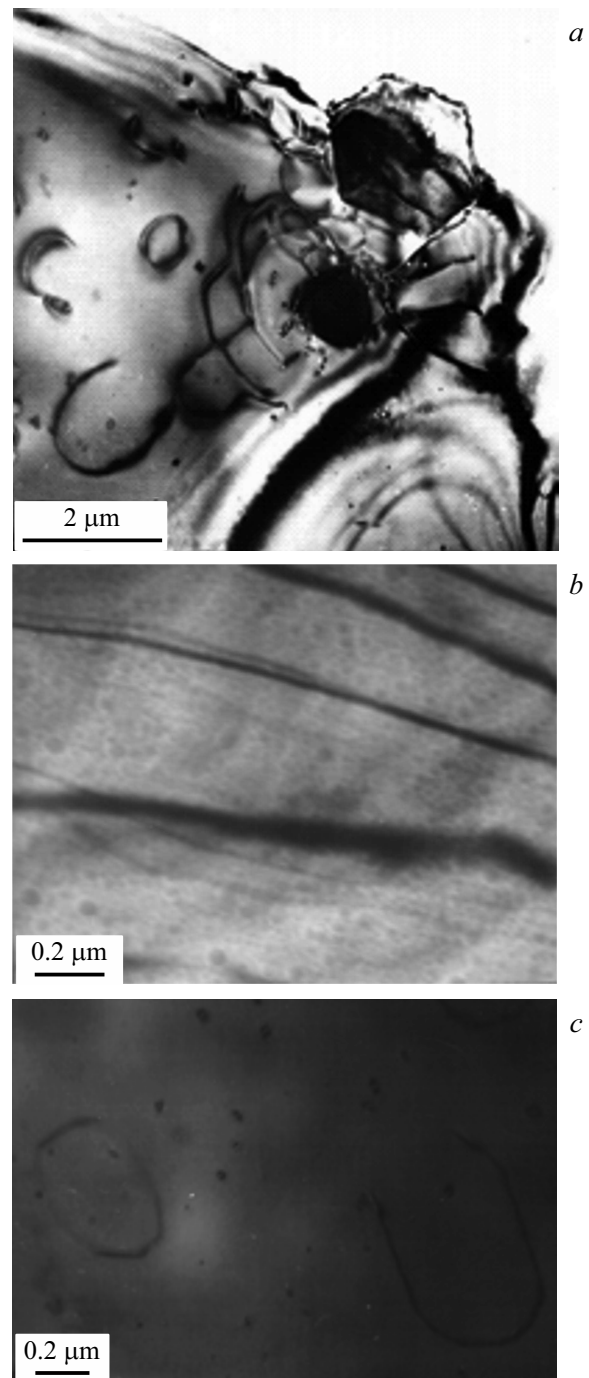


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение дефектной структуры в приповерхностном слое Si, облученного протонами с $E = 100 + 200 + 300 \text{ keV}$, $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, после отжига при $T = 1100^\circ\text{C}$ (*a* — увеличение $\times 14300$; *b, c* — увеличение $\times 35000$).

вакансионного типа более низкой симметрии, которые, в свою очередь, дают основной вклад в интенсивность вдоль q_x (рис. 2, кривая 7). После отжига при 1100°C имеется максимальная интенсивность вдоль q_x . Эти вакансионные дефекты, по-видимому, не ассоциированы, поскольку основное увеличение интенсивности происходит в области $q_x > 1 \mu\text{m}^{-1}$.

Как это видно из данных, полученных с помощью метода ПЭМ, дефекты междоузельного типа образуют дислокационные петли. Это же следует из роста диффузного рассеяния в области малых значений q_x и некоторого падения интенсивности диффузного рассеяния в области больших значений со стороны $q_z > 0$ (рис. 3, *b*, кривая 7). Мощность ассоциированных междоузлий, определенная по периоду осцилляций со стороны положительных q_z , составила $6.4 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$, что соответствует дислокационным петлям с радиусом $\sim 0.4 \mu\text{m}$ и вектором Бюргерса.

В целом, можно сказать, что имплантированный слой кристалла Si после отжига при 1100°C имеет сильно разупорядоченную структуру, о чем свидетельствуют максимальная интенсивности диффузного рассеяния по q_x и данные ПЭМ.

На ПЭМ-изображениях видны фигуры неоднородного химического травления блистеров довольно правильной формы (треугольники, шестиугольники) и больших размеров $\sim 1-2 \mu\text{m}$, от которых выдавливаются крупные дислокационные петли (рис. 7, *a*), расположенные в наклонных и перпендикулярных поверхности плоскостях $\{110\}$. Эти петли, видимо, представляют собой полные дислокации с вектором Бюргерса $\mathbf{b} = \frac{1}{2} \langle 110 \rangle$. Дифракционный анализ этих дислокаций показал, что дислокационные петли имеют междоузельную природу.

В нарушенном слое выявлены также мелкопористые области с размером пор $\sim 30 \text{ nm}$ (рис. 7, *b*) и мелкие дислокационные петли с типичным дифракционным контрастом в виде симметричных двух дуг с линией нулевого контраста между ними, параллельной направлениям типа $\langle 110 \rangle$ (рис. 7, *c*). Большая концентрация в образце дефектов типа малых дислокационных петель связана с коагуляцией радиационных точечных дефектов (вакансий, междоузлий).

4. Заключение

В результате выполненной работы, на основе анализа экспериментальных данных, была выстроена подробная физическая картина генерации и поведения дефектов в имплантированных ионами водорода слоях Si в зависимости от температуры отжига в интервале от 200 до 1100°C . Показано, что непосредственно после облучения в приповерхностной области монокристалла кремния формируется нарушенный слой с преимущественно увеличенным параметром решетки, включающий ассоциированные радиационные дефекты как междоузельного, так и вакансионного типа, со средним размером $\sim 10 \text{ nm}$, эффективная мощность которых порядка $9 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3$.

В ходе термообработки происходит укрупнение дефектов с образованием сложных комплексов. При 300°C установлено присутствие двух видов дефектов с разными размерами: крупных, с мощностью, возросшей до величины $6 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$, что соответствует среднему размеру порядка $0.3 \mu\text{m}$ и мелких, мощностью $5 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3$ и, соответственно, размером $0.05 \mu\text{m}$. Преобладающим типом микродефектов являются микродефекты вакансионного типа. Отметим, что образование пластинчатых дефектов с характерной кристаллографической формой, размерами $50-75 \text{ nm}$ и концентрацией $3.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ при имплантации кремния ионами водорода было обнаружено нами впервые. Однако ранее аналогичные дефекты были выявлены в результате облучения кремния ионами гелия.

При повышении температуры отжига до 500°C происходит дальнейшее укрупнение микродефектов вакансионного и междоузельного типов, средняя мощность которых возрастает до $15 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$. Установлено преобладание дефектов вакансионного типа: в частности, пор размером $\sim 1.2 \mu\text{m}$ и скоплений мелких пор, размером $50-75 \text{ nm}$, концентрацией $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, сопровождающих процесс растворения водорода и выхода его из кристалла. Основными дефектами междоузельного типа являются дислокационные петли с вектором Бюргерса $\mathbf{b} = \frac{1}{2} \langle 110 \rangle$, расположенные в наклонных и перпендикулярных к поверхности плоскостях $\{110\}$, со средним радиусом $\sim 0.1 \mu\text{m}$.

При дальнейшем увеличении температуры отжига до 1100°C процесс выхода водорода завершается схлопыванием наиболее крупных пузырей с формированием областей, насыщенных мелкими порами и петлями, в результате чего нарушенный слой приобретает сильно разупорядоченную структуру. В ограниченных областях с регулярной кристаллической решеткой наблюдаются достаточно крупные дефекты междоузельного типа мощностью $6.4 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$, идентифицированные, как дислокационные петли с радиусом $\sim 0.4 \mu\text{m}$.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W. Wesch, El. Wendler. Ion Beam Modification of Solids. Springer International Publishing, Switzerland (2016). 534 p.
- [2] K. Kurita, T. Kadono, R. Okuyama, S. Shigemastu, R. Hirose, A. Onaka-Masada, H. Okuda. Phys. Status Solidi A **214**, 7, 1700216 (2017).

- [3] M. Kulka. Current Trends in Boriding. Springer International Publishing (2019). 293 p.
- [4] L. Chi. Control of silver and silicon microstructure via low dose ion implantation. Doctoral dissertation. (2019).
- [5] M.S. Miao, W. R.L. Lambrecht. Mater. Sci. Forum **527–529**, 641 (2006).
- [6] P. Deshpande, S. Vilayrganapathy, K.N. Bhat, A. Ghosh. Appl. Phys. A **125**, 3, 181 (2019).
- [7] M. Bruel. Electron. Lett. **31**, 14, 1201 (1995).
- [8] I.E. Tyschenko, V.P. Popov. Adv. Semicond. Nanostruct. **17**, 409 (2017).
- [9] M.J. Tadjer. ECS J. Solid State Sci. Technology **8**, 7, 3187 (2019).
- [10] T. Vogl. Nature Commun. **10**, 1, 1202 (2019).
- [11] M.S. Salem, A. Zekry, A. Shaker, M. Abouelatta-Ebrahim. Semicond. Sci. Technology **34**, 3, (2019).
- [12] П.А. Александров, Е.К. Баранова, И.В. Баранова, В.В. Бударягин, В.Л. Литвинов. Тр. XII Междунар. совещания „Радиационная физика твердого тела“ / Под ред. Г.Г. Бондаренко. Севастополь, 1–6 июля 2002 г. НИИ ПМТ МГИЭМ (ТУ) М. 149 (2002).
- [13] И.Г. Дьячкова, Е.Г. Новоселова, И.С. Смирнов. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **6**, 108 (2018).
- [14] А.М. Афанасьев, П.А. Александров, Р.М. Имамов. Рентгеновская структурная диагностика в исследовании приповерхностных слоев монокристаллов. Наука, М. (1986). 153 с.
- [15] В.Б. Молодкин, С.И. Олиховский, М.Е. Осинковский, В.В. Кочелоб, А.Ю. Казимиров, М.В. Ковальчук, Ф.Н. Чуховский. Металлофизика **6**, 3, 7 (1984).
- [16] L.A. Charniy, K.D. Scherbachev, V.T. Bublik. Phys. Status Solidi A **128**, 2, 303 (1991).
- [17] К.Д. Щербачев, В.Т. Бублик. Завод. лаборатория **60**, 8, 28 (1994).
- [18] P. Ehrhart, U. Schlagheck. J. Phys. F **4**, 10, 1575 (1974).
- [19] А.А. Ломов, В.А. Бушуев, Р.М. Имамов, К. Бокки, П. Францози. Кристаллография **44**, 4, 674 (1999).
- [20] М.А. Кривоглаз. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Наук. думка, Киев. (1983). 407 с.
- [21] H. Trinkaus. Z. Ang. Phys. **31**, 229 (1971).
- [22] N. Hueging, K. Tillmann, M. Luysberg, H. Trinkaus, K. Urban. Inst. Phys. Conf. Ser. **180**, 373 (2003).

Редактор Т.Н. Василевская