

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

98-365

P14-98-365

В.Ф.Реутов, А.С.Сохацкий

УПОРЯДОЧЕНИЕ ГЕЛИЕВЫХ ПОР  
ПО НАПРАВЛЕНИЮ ДВИЖЕНИЯ  
НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫХ ИОНОВ ГЕЛИЯ  
В КРЕМНИИ

1998

## Введение

Поведение атомов гелия в реакторных конструкционных материалах широко исследуется по причине его катастрофического влияния на их радиационную стойкость [1]. В полупроводниках, несмотря на то, что именно с ионов гелия начались эксперименты по ионной имплантации полупроводников [2], интерес к ним проявился лишь в последние годы. Главным образом это обусловлено обнаруженными фактами чрезвычайно эффективного геттерирования гелиевыми порами нежелательных примесей в полупроводниках, особенно переходных металлов [3], а также возможностью их использования для формирования оксидных изолирующих слоев [4].

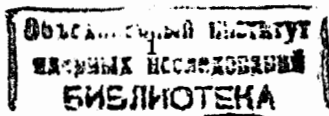
Поры, заполненные инертными газами формируются, не только в процессе послерадиационного отжига, но и в процессе низкотемпературного облучения [5-7]. При этом авторы работ [5,6] предположили, что образование аргоновых или неоновых пор в процессе низкотемпературного облучения кремния обусловлено повышенной миграцией соответствующих атомов в области треков бомбардирующих частиц, хотя ПЭМ-изображение самих треков они не обнаружили.

В работе [8] в результате ПЭМ-исследований кремния, облученного ионами гелия с энергией 17 кэВ до дозы  $1,3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , было обнаружено, что гелиевая пористость образуется в аморфизированном слое кремния (a-Si) непосредственно после облучения при комнатной температуре и поры имеют тенденцию к линейному упорядочению.

Линейное упорядочение [9], либо пространственное упорядочение в виде сверхрешетки [10] газонаполненных пор наблюдали в различных металлах [11]. К сожалению, механизм упорядочения газонаполненных пор в металлах пока еще однозначно не установлен [12].

Несмотря на то, что растворимость инертных газов как в металлах, так и в полупроводниках практически отсутствует, в работе [7] была обнаружена значительная, в отличие от металлов [1], термодесорбция гелия из кремния. В этой связи, на наш взгляд, следует ожидать и отличный от металла механизм упорядочения гелиевых пор в полупроводниках в первую очередь из-за различия процессов формирования в них ядерных треков заряженных частиц.

В настоящей работе исследовано явление упорядочения гелиевых пор в кремнии по направлению движения ионов гелия в зависимости от дозы облучения и угла падения заряженных частиц относительно бомбардируемой поверхности образца.



### Эксперимент

В качестве объекта для исследований была взята пластина p-Si(100) толщиной 0,4 мм.

Облучение ионами гелия с энергией 17 кэВ проводилось на ECR-источнике многозарядных ионов типа DECRIIS-14-2 в Лаборатории ядерных реакций им.Г.Н.Флерова (ОИЯИ, Дубна).

Исследования структурных изменений в кремнии по направлению движения ионов гелия проводились с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием специально разработанной нами ПЭМ-методики "продольного сечения". В отличие от широко используемого ПЭМ-метода "поперечного сечения" (TEM-cross-section), включающего этапы: облучение → препарирование ПЭМ-объекта → ПЭМ-исследование, развитый нами ПЭМ-метод "продольного сечения" включает принципиально другую последовательность этапов, а именно: препарирование ПЭМ-объекта → облучение → ПЭМ-исследование. Таким образом, по данной методике ПЭМ-исследование проводится непосредственно после облучения объекта.

ПЭМ-объект по ПЭМ-методике "продольного сечения" представляет собой самонесущую тонкую (100-200 нм) пластинку с кристаллографическим краем-торцом (в нашем случае эта плоскость (011)), приготовленную химическим утонением толстой (0,4 мм) исходной пластины кремния. Заметим, что полное время приготовления такого объекта для ПЭМ-методики "продольного сечения" составляет не более одного часа, что значительно меньше, чем время (десятки часов) приготовления объекта для ПЭМ-методики "поперечного сечения", утоняемого ионным распылением.

Готовые пластинки кремния зажимались между двумя металлическими пластинами, служащими коллиматором для бомбардирующих частиц и для экранирования поверхностей пластинки от облучения.

Сборка устанавливалась на гониометрический столик мишенного устройства и ориентировалась наклоном таким образом, чтобы поток бомбардирующих частиц был параллелен поверхностям тонкой пластинки кремния. Данное условие контролировалось по максимальному значению тока пучка ионов, прошедших через коллиматорную щель.

Схема облучения и ПЭМ-исследования по предлагаемому ПЭМ-методу "продольного сечения" приведена на рис.1.

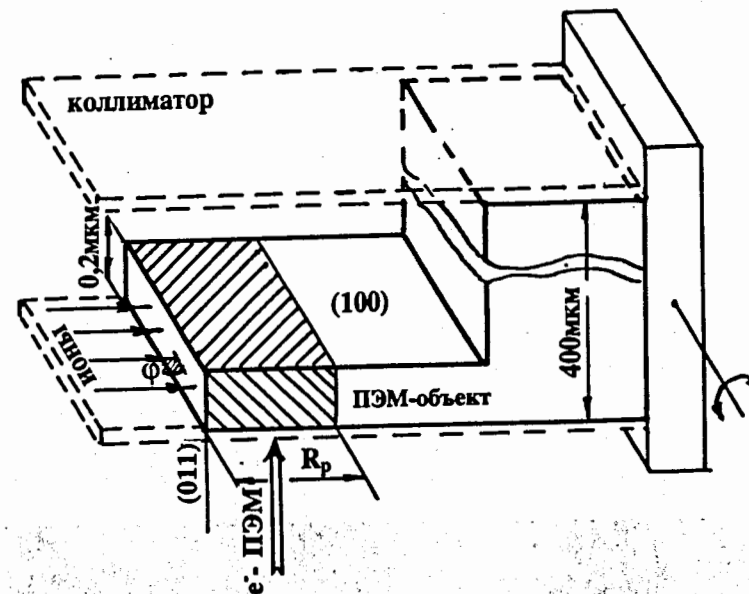


Рис.1. Схема облучения тонкой самонесущей пластинки кремния согласно ПЭМ-методике "продольного сечения" ( $e^-$  - направление пучка электронов в ПЭМ)

Естественно полагать, что при таком облучении тонкой пластинки кремния не все ионы, вошедшие в бомбардируемую поверхность, останутся в ней. Учет влияния толщины тонкой пластинки на изменение профилей радиационного повреждения и легирования проводился по специально разработанной программе [13]. Программа учитывает все события упругого рассеяния и остановки ионов, происходящих только в облучаемом объеме тонкой пластинки, ограниченном ее толщиной и длиной пробега бомбардирующих частиц. Зная толщину тонкой пластинки (с помощью соответствующих методов оптической или электронной микроскопии), можно рассчитать реальные профили радиационных дефектов и легирующих атомов по направлению движения частиц в исследуемом образце.

Согласно поставленной задаче образцы кремния облучались ионами гелия с энергией 17 кэВ в интервале доз от  $3 \times 10^{16}$  до  $4,5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  при углах падения частиц  $\phi$  (см.рис.1), равных 65, 45 и  $30^\circ$ .

Отметим, что для количественного описания результатов мы использовали не дозу облучения, а величину радиационного повреждения в пике профиля повреждения в единицах смещений на атом (сна), рассчитанную с учетом толщины конкретного исследуемого объекта.

### Результаты

На рис.2а-г приведены ПЭМ-изображения характерных структурных изменений в кремнии по направлению движения ионов гелия в зависимости от уровня повреждения (сна).

После облучения до 2,8 сна (рис.2а) радиационная повреждаемость в виде скоплений радиационных дефектов наблюдается по всему проективному пробегу ионов гелия. Провести количественные измерения концентрации и размеров скоплений радиационных дефектов не представляется возможным из-за их высокой плотности. Характер их развития (концентрация и размер) немонотонным образом изменяется по

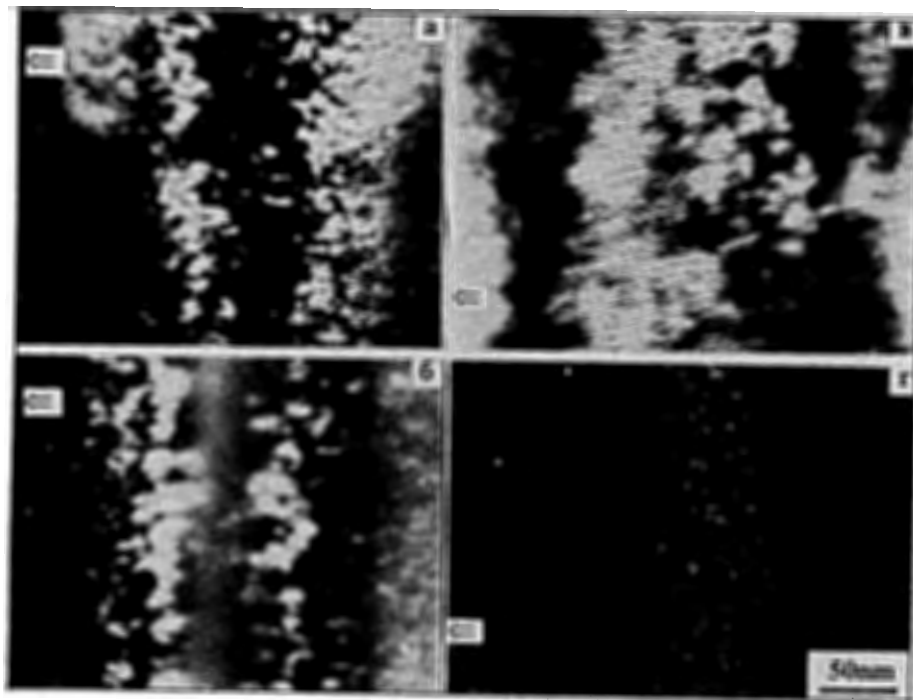


Рис.2. Характерные ПЭМ-изображения структурных изменений в Si вдоль направления движения ионов гелия с энергией 17 кэВ ( $\Rightarrow$  - бомбардируемая поверхность)  
а - 2,8 сна, б - 2,9 сна (темное поле), в - 3,1 сна, г - 12,5 сна

глубине образца. На расстоянии около 80 нм от бомбардируемой поверхности имеет место значительное повышение концентрации и размера скоплений радиационных дефектов. Ширина этой области составляет около 50 нм. Далее по глубине образца наблюдается значительное уменьшение концентрации скоплений дефектов в области шириной около 40 нм, с последующим вновь ее возрастанием. По мере приближения к необлученной области образца концентрация дефектов вновь постепенно уменьшается до нуля.

Пространственное расположение области с пониженной концентрацией скоплений радиационных дефектов соответствует расчетному пику повреждения. Это дает основание полагать, что данная область образца находится в преаморфизированном состоянии. Действительно, с незначительным повышением уровня повреждения до 3 сна в этой области формируется заглубленный слой аморфного кремния (a-Si) (рис.2б).

Дальнейшее возрастание уровня повреждения вызывает увеличение ширины аморфизированной области (рис.2в). Отметим, что скорость перемещения передней границы аморфизированной области к бомбардируемой поверхности образца заметно выше, чем в сторону необлученной области кристаллического кремния (c-Si). Отсутствие гелиевых пор в области a-Si, по-видимому, связано либо с недостаточностью концентрации в ней атомов гелия, либо с их малым размером для разрешения в ПЭМ.

Характерно отметить, что, во-первых, в исследованных образцах, структуры которых представлены на рис.2 а-б, не наблюдалось ни какого-либо упорядочения скоплений радиационных дефектов, ни трекоподобных структурных особенностей в области a-Si.

С дальнейшим повышением уровня повреждения и концентрации гелия до 1 ат.% по всей толщине заглубленного аморфного слоя отмечается появление гелиевых пор (рис.2в). При этом они выстраиваются в достаточной степени упорядоченные ряды (строчки), направленные от бомбардируемой поверхности в глубь образца. Поскольку аморфный слой находится в заглубленном положении, то на передней и задней его границах имеются области с высокой концентрацией скоплений радиационных дефектов.

Пример полной аморфизации всей поврежденной области кремния при уровне повреждения около 12 сна приведен на рис.2г. При этом во

всей области а-Si наблюдаются гелиевые поры, линейно упорядоченные в направлении, перпендикулярном к бомбардируемой поверхности. Отметим, что в начале пробега ионов гелия средний размер пор составляет 1 нм, а расстояние между ними по направлению движения ионов - около 3 нм. В области конца пробега частиц средний размер составляет 2,5 нм. Среднестатистическое расстояние между строчками с линейно упорядоченными порами составляет около 5 нм.

С целью проверки факта, что линейное упорядочение гелиевых пор происходит по направлению движения ионов гелия, три образца кремния были облучены под разными углами ( $65^\circ$ ,  $45^\circ$  и  $30^\circ$ ) падения пучка частиц к бомбардируемой поверхности.

ПЭМ-исследования данных образцов после облучения показали (рис.3а-в), что направление упорядочения гелиевых пор хорошо коррелирует с направлением пучка ионов, а следовательно, с преимущественным направлением движения заряженных частиц в образце.

Отсутствие упорядоченного скопления радиационных дефектов в кристаллическом кремнии (с-Si) (см. рис.2а), а также трекоподобных структурных особенностей в а-Si при отсутствии в нем гелиевых пор (см. рис.2б), указывает на то, что наблюдаемое упорядоченное расположение гелиевых пор по направлению движения ионов гелия не является поверхностным эффектом.

Проведенные ПЭМ-исследования образца с упорядоченной структурой гелиевых пор при различных углах наклона ПЭМ-образца (ось наклона гониометра была под небольшим углом к линии бомбардируемой поверхности) показало, что упорядоченное расположение гелиевых пор сменяется на хаотичное при угле наклона около  $40^\circ$  (рис.4а,б). Это обстоятельство дает основание предполагать, что гелиевые поры в а-Si образуют пространственную сверхрешетку. Определить ее параметр по электронограммам не позволило широкое диффузное рассеяние электронов от аморфной области образца.

Отметим, что с увеличением концентрации атомов гелия размер гелиевых пор не увеличивается, они образуют скопления, окаймляющие, по-видимому, нанометрические кристаллические зерна в а-Si (рис.5). При этом в области а-Si формируется совершенно другого рода линейчатая структура в виде параллельных белых полос непрерывно распространяющихся по всей длине пробега ионов гелия. Толщина линий составляет около 1 нм, а линейная плотность - около  $10^7 \text{ см}^{-1}$ . Есть

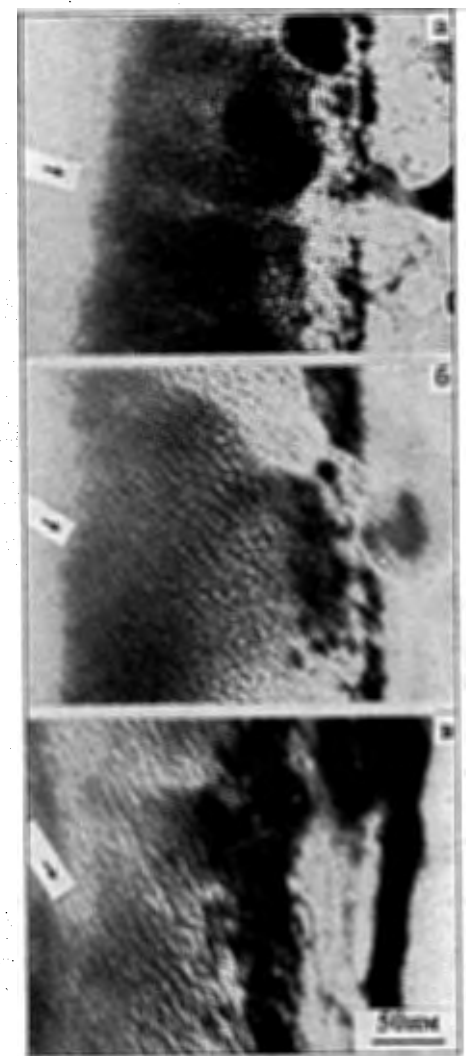


Рис.3. Изменение направления формирования упорядоченных строчек из гелиевых пор в образце при изменении угла падения ионов гелия на бомбардируемую поверхность: а-  $65^\circ$ , б-  $45^\circ$ , в-  $30^\circ$  ( $\rightarrow$  - направление пучка ионов)

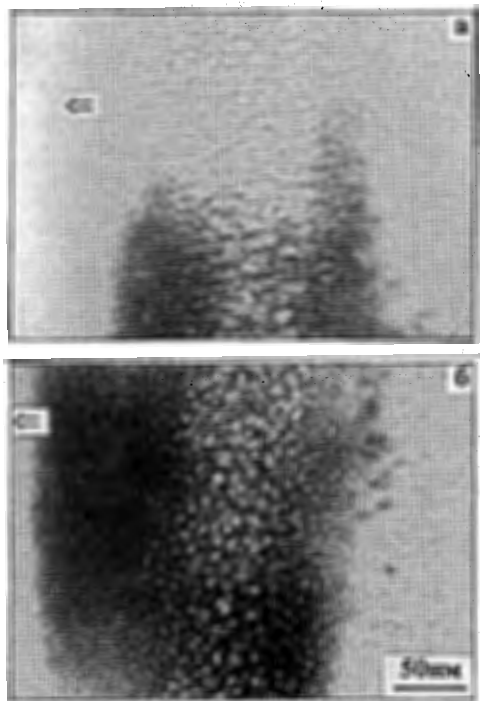


Рис.4. Переход упорядоченного состояния гелиевых пор (а) в хаотичное (б) при наклоне образца в ПЭМ на угол около  $40^\circ$  ( $\Rightarrow$  - бомбардируемая поверхность)

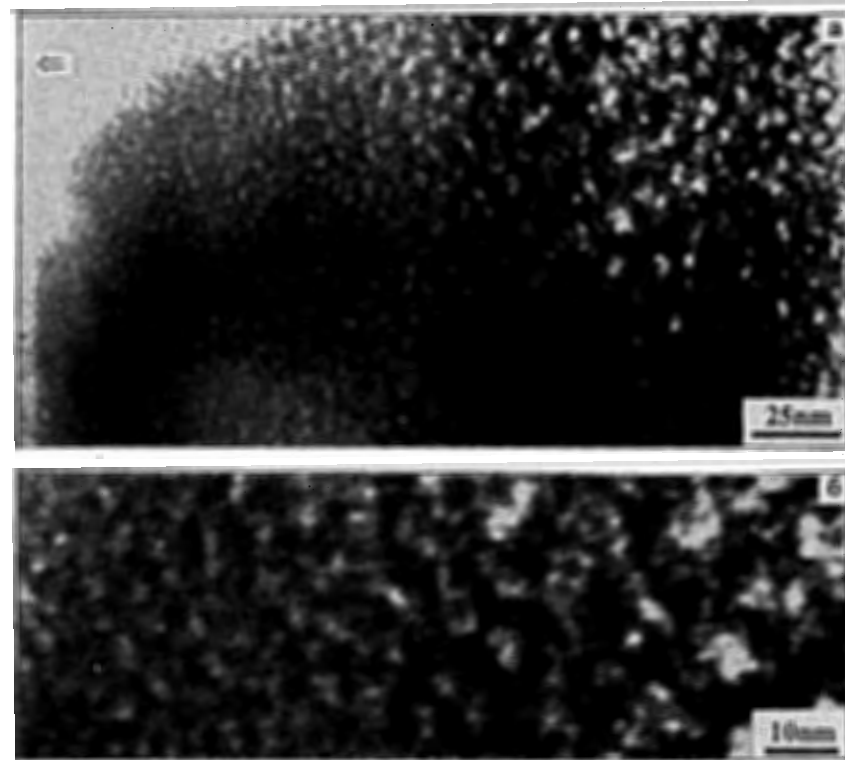


Рис.5. Ионные треки в a-Si в результате облучения ионами гелия с энергией 17кэВ ( $\Rightarrow$  - бомбардируемая поверхность)

основания полагать, что эти линейные структурные особенности являются следами от треков ионов гелия в a-Si. Белый контраст изображения этих линейных особенностей свидетельствует о том, что область трека обеднена атомами кремния и, по-видимому, заполнена атомами гелия.

#### Обсуждение

Из вышеописанных результатов следует выделить три важных и неожиданных обстоятельства.

1. Формирование ядерных треков в a-Si при облучении низкоэнергетичными ионами гелия.
2. Упорядочение гелиевых пор во всей области аморфного кремния как в продольном, так и в поперечном направлении по отношению к направлению движения ионов гелия в образце.



3. Гелиевая пористость формируется исключительно в слое аморфного кремния, зарождающегося в области максимального радиационного повреждения.

Быстрая частица, попадая в твердое тело, вовлекается в непрерывный процесс взаимодействия с ее атомами и электронами, передавая им свою энергию. Потери энергии при упругих столкновениях приводят к атомным смещениям, т.е. к образованию радиационных дефектов. Поскольку их возникновение пространственно равновероятно, то они не приводят к образованию однонаправленных треков. Радиационные дефекты образуют скопления и при их большой концентрации являются причиной аморфизации. Это подтверждается наблюдаемым нами фактом, что начальная область аморфизации кремния формируется в пике пространственного профиля смещений атомов (см. рис. 2а).

В условиях имплантации кремния ионами гелия с энергией 17 кэВ, энерговыделение в результате неупругих (электронных) потерь в среднем в 4-5 раза превышает энерговыделение по упругому каналу (рис. 6). Известно [14], что доминирующая роль электронного торможения на основном участке пробега ионов в мишени инициирует такие специфические эффекты, как ядерные треки, аморфизацию кристаллического и, наоборот, рекристаллизацию аморфного материалов, плавление, генерацию ударных волн. Все эти эффекты в значительной мере определяются величиной удельных потерь на электронное торможение. Заметим, что величина удельных потерь этого типа для проявления вышеописанных эффектов во многих материалах превышает несколько единиц и десятков кэВ/нм.

На сегодняшний день в кремнии экспериментально не обнаружено образования ядерных треков даже при высоких (более 3,7 кэВ/нм) значениях энергии электронного торможения [15]. Тем не менее авторы работ [5, 6] именно треками попытались объяснить образование аргоновых и неоновых пор в кремнии непосредственно после низкотемпературного облучения соответствующими ионами. Кроме того, с использованием тонких самонесущих кристаллических пластинок кремния нам [13] удалось зафиксировать в ПЭМ трекообразные структурные особенности по направлению движения ионов Кг с энергией 210 МэВ.

Установлено [16], что нанометрические объекты более чувствительны, чем макроскопические объекты к электронным потерям заряженных

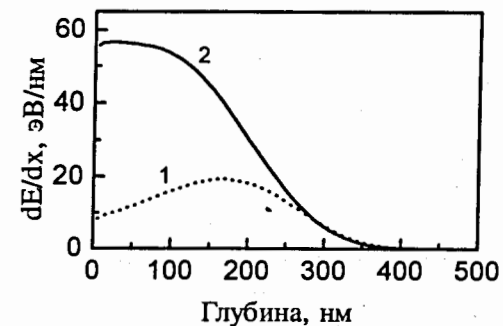


Рис. 6. Упругие (1) и неупругие (электронные) (2) потери энергии ионов гелия с энергией 17кэВ в кремнии

частиц, поскольку они ограничивают выделенную энергию в ядерном треке в малом объеме. По-видимому, именно это послужило основной причиной обнаружения в ПЭМ ядерных треков в аморфизированных областях тонких пластинок кремния, облученных как низкоэнергетичными ионами гелия (см. рис. 5), так и высокоэнергетичными ионами Кг [13].

В литературе обсуждаются два механизма образования треков: термопик и кулоновский взрыв. К сожалению, до настоящего времени теории, основанные на моделях термопика и кулоновского взрыва, не приводят к количественным прогнозам или хотя бы к полезным соотношениям [17].

Основное заключение всех моделей термопика в том, что за счет электрон-фоонных взаимодействий вокруг траектории иона в материале образуется высокотемпературная зона [18]. В нашем случае низкоэнергетичного облучения трудно предположить формирование трека по модели термопика, так как при величине электронных потерь в интервале 5-50 эВ/нм маловероятно создать в треке достаточную температуру для образования необходимых для роста пор вакансий.

Модель кулоновского взрыва [19] объясняет образование трека в результате дефектов, создаваемых перемещением электронов из области траектории иона, посредством чего создается тонкий цилиндр, плотно заполненный положительными ионами. Электростатическое отталкивание между положительно заряженными ионами является управляющей силой кулоновского взрыва. При этом ионы сильно отталкивают друг друга и выбиваются в междоузельные позиции, окружающие область, истощенную

атомами, или, в конечном счете, обогащенную вакансиями. При достаточно высокой плотности атомов гелия и вакансий, близкорасположенные гелий-вакансионные комплексы, соприкасаясь друг с другом, коалесцируют для образования направленных вдоль трека цепочек упорядоченных гелиевых пор.

Известно, что свободная поверхность полупроводника из-за наличия поверхностных уровней электронных состояний может иметь положительный или отрицательный заряд в зависимости от состояния самой поверхности, наличия адсорбированных атомов и т.п. [20]. В этой связи можно полагать, что если наличие атомов гелия и вакансий в треке частицы - это условие для зарождения и роста по ним гелиевых пор, то наличие заряда на поверхности пор - это, по-видимому, условие для их упорядочения в треке. С другой стороны, факт упорядочения пор имеет место и в направлении, перпендикулярном к направлению движения ионов. По нашему мнению, можно предположить возможность уничтожения гелиевых пор в областях между треками за счет их "забивания" междоузельными атомами, выброшенными кулоновским взрывом из области трека.

Тот факт, что начальная фаза формирования аморфного слоя Si происходит в области максимального повреждения, и именно в ней, а не в области максимальной концентрации атомов гелия, происходит зарождение и рост гелиевых пор, указывает на то, что именно в аморфной фазе, а не в кристаллическом состоянии кремния происходит преимущественное накопление достаточного количества атомов гелия для образования гелиевых пор. По-видимому, накопление атомов гелия в a-Si обусловлено их захватом на границах нанокристаллической структуры аморфного кремния. На аномально высокую термодесорбцию гелия из кристаллического кремния указывают авторы [7], полагая высокую растворимость в нем атомов гелия.

К сожалению, настоящие результаты не позволяют конкретизировать те или иные предложенные гипотезы упорядочения гелиевых пор в кремнии и требуются дальнейшие эксперименты и теоретические проработки.

#### Заключение

Результаты исследований структурных изменений в тонкой самонесущей кристаллической пластинке кремния, облученной ионами гелия с энергией 17 кэВ, позволяют сделать следующие выводы.

1. Начало аморфизации кремния происходит при уровне повреждения 3 сна и начинается в области пика профиля концентрации радиационных дефектов.
2. Гелиевые поры в процессе облучения при комнатной температуре зарождаются и растут только в слое аморфного кремния.
3. Развитие гелиевой пористости в слое a-Si сопровождается их упорядочением как в треках заряженных частиц, так и в направлении, перпендикулярном к ним.
4. ПЭМ-исследования показали наличие в области a-Si с гелиевыми порами ионных треков диаметром около 1 нм и линейной плотностью около  $10^7 \text{ см}^{-1}$ .

#### Литература

1. А.Г.Залужный, Ю.Н.Сокурский, В.Н.Тебус. В кн.: Гелий в реакторных материалах. Москва. Энергоатомиздат. 1988. 224с.
2. R.Ohl. Bell Syst. Techn. J. 31 (1952), 104.
3. S.M.Myers, G.A.Petersen, D.M.Follstaedt et.al. Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B. 120(1996), 43-50.
4. V.Raineri, S.U.Campisano. Silicon on an insulator produced by helium implantation and oxidation. Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B106(1995)415-418.
5. P.Reverz, M.Wittmer, J.Roth and J.W.Mayer. Epitaxial regrowth of Ar implanted amorphous silicon. J. Appl. Phys. 49(10)(1978)5199-5206.
6. M.Wittmer, J.Roth, P.Reverz and J.W.Mayer. Epitaxial regrowth of Ne and Kr implanted amorphous silicon. J. Appl. Phys. 49(10)(1978)5207-5212.
7. C.C.Griffioen, J.H.Evans, P.C. De Jong and A. Van Veen. Helium desorption/permeation from bubbles in silicon: A novel method of void production. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B27(1987)417-420.
8. В.Ф.Реутов, А.С.Сохачкий. ПЭМ-изучение в геометрии "cross-section" структурных изменений в кремнии в результате последовательного облучения ионами  $\text{N}^+ + \text{He}^+$  и  $\text{Ar}^{8+} + \text{He}^+$ . Препринт ОИЯИ, 1997, Р 14-97-216, 10с.
9. Ш.Ш.Ибрагимов, Г.З.Ганеев, В.Ф.Реутов, В.В.Кирсанов. Упорядоченное расположение микропор на дислокациях в облученном материале. ДАН СССР. т.228, N4. (1976) 825-828.
10. D.J.Mazey, B.L.Eyre, J.H.Evans et.al. J.Nucl.Mat. 64.1-2(1977)145-156



11. В.Ф.Зеленский, И.М.Неклюдов, Т.П.Черняева. В кн.: Радиационные дефекты и набухание металлов. Киев. Наукова думка. 1988.296с.
12. П.Г.Черемской, В.В.Слезов, В.И.Бетехтин. В кн.: Поры в твердом теле. Москва. Энергоатомиздат, 1990, 375с.
13. В.Ф.Реутов, А.С.Сохацкий. Экспрессный метод ПЭМ-изучения структурных изменений в полупроводниках вдоль пути движения заряженных частиц. Препринт ОИЯИ, 1997, P14-97-199, 10с.
14. Ф.Ф.Комаров. Эффекты высокоэнергетической ионной имплантации в металлы. Известия высш.уч.завед. Физика 5(1994)23-40.
15. M.Toulemonde, J.Dural, G.Nouet et.al. High energy heavy ion irradiation of silicon. Phys.Stat.Sol. (a)114(1989)467-473.
- 16.K.Izui. Fission fragment damage in semiconductors and ionic crystals. J.Phys. Soc. of Japan. 20. 6. (1965).915-932.
- 17.M.Toulemonde, S.Bouffard, F.Studer. Nucl. Inst. and Meth. Phys.Res. B91(1994)108.
18. G.Szenes. General features of latent track formation in magnetic insulators irradiated with swift heavy ions. Phys.Rew. B51.13(1995)8026-8029.
19. R.L.Fleischer, P.B.Price and R.M.Walker. Ion explosion spike mechanism for formation of charged-particl tracks in solide. J.Appl.Phys. 36.11.(1965)3645-3652.
20. В.Л.Бонч-Бруевич., С.Г.Калашников. В кн.: Физика полупроводников. "Наука", Москва, 1977.

Рукопись поступила в издательский отдел  
21 декабря 1998 года.