

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

17-2002-179

С-686

На правах рукописи
УДК 538.97

СОХАЦКИЙ
Александр Станиславович

**РАДИАЦИОННОЕ ПОВРЕЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ
НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ ГЕЛИЯ**

Специальность: 01.04.07 — физика конденсированного
состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Дубна 2002

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флорова
Объединенного института ядерных исследований, Дубна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ

доктор физико-математических наук
профессор

Реутов В.Ф.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

доктор физико-математических наук
профессор

Залужный А.Г.

доктор физико-математических наук
профессор

Бондаренко Г.Г.

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Государственный научный центр
Российской Федерации
Институт теоретической и экспериментальной физики

Защита состоится «8» октября в 15 часов

на заседании диссертационного совета D.720.001.06 при

Объединенном институте ядерных исследований, по адресу:

141980, г.Дубна, Объединенный институт ядерных исследований.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан «20» августа 2002 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат физико-математических наук

Попеко А.Г.

Актуальность темы

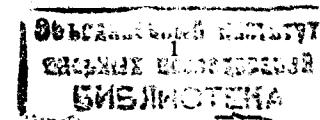
Ионная имплантация является одним из наиболее перспективных методов контролируемого введения легирующих элементов в полупроводниковые материалы, прежде всего в кремний – основной материал современной микроэлектроники. Для решения конкретных задач ионной модификации исходных кристаллов Si в настоящее время уже найдены оптимальные условия облучения, типы и энергии частиц. Широко используются ионы различных химических элементов, например, ионы элементов III и V групп (B, P, As, Sb) – для легирования Si электрически активной примесью; ионы Si и Ge – для аморфизации кремния; ионы C, N, O – для создания в кристаллах изолирующих слоев; металлические ионы, например, Fe и Co – для создания проводящих слоев.

В последнее время проявляется большой интерес к наиболее легким частицам, таким как протоны и α -частицы. Это обусловлено тем, что сегодня имеются данные о перспективности их использования для решения ряда важных прикладных задач кремниевой технологии, в частности, газового скалывания (технология “Smart-Cat”) при производстве структур «кремний-на-изоляторе», геттерирования неконтролируемых примесей и дефектов из активной зоны приборов. Важным элементом технологического применения пучков легких ионов является, кроме того, легкость их получения и широкий диапазон пробегов ионов (от 100нм до 1мм) при высоких интенсивностях ионных пучков.

Хотя первые эксперименты по имплантации в Si α -частиц относятся еще к 1952г., исследования радиационных эффектов имплантации ионов гелия до недавнего времени носили эпизодический характер. При оценке особенностей радиационного повреждения Si часто не учитывались накопление и свойства примесного гелия, его взаимодействие с радиационными дефектами, а также роль ионизационных процессов.

В последнее время, в связи с технологическим интересом, основной упор исследований был сделан на поиск условий для образования пористых слоев в Si с удобными размерами и структурой. При этом радиационно-индуцированные процессы при имплантации высоких доз He остаются по существу не изученными. В частности, отсутствует пока объяснение аномальному характеру радиационного повреждения Si большими дозами α -частиц, выражающееся в сохранении преимущественно дефектов вакансионного типа, а также в обнаруженной возможности аморфизации Si α -частицами при комнатной температуре. Практически не исследовались условия возникновения и температурная стабильность аморфных слоев a-Si : He, а также поведение атомов He в них. Отдельную проблематику составляют также экспериментальные методы, позволяющие исследовать микроструктурные изменения в кристаллах кремния во всем энергетическом профиле радиационного повреждения вдоль пробега ионов.

Поэтому представляется актуальным как с научной, так и с практической точек зрения, проведение систематических исследований, направленных на выяснение особенностей формирования и эволюции дефектной структуры в кристаллах кремния в условиях одновременной генерации радиационных дефектов и накопления атомов гелия.



Целью работы являлось исследование закономерностей радиационного повреждения кристаллов кремния низкоэнергетическими ионами гелия при комнатной температуре облучения.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Разработка экспериментальной методики исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) микроструктурных изменений в Si вдоль пути движения ионов, включающей: лабораторную технику приготовления самонесущих тонких кристаллических пластинок Si и их облучения в геометрии "cross-section"; методы расчета концентрационных профилей распределения радиационных дефектов и легирования по глубине в тонких мишенях. Проведение сравнительного анализа результатов, полученных с помощью этой методики, с литературными данными с целью выяснения научно-практических возможностей метода, границ его применимости и возможных артефактов.
2. Изучение особенностей формирования дефектной структуры в Si вдоль пробега низкоэнергетических ионов He⁺. Установление физических условий для аморфизации Si ионами He⁺ при комнатной температуре и его последующей рекристаллизации при отжиге.
3. Исследование особенностей радиационно-индуцированного формирования и температурной стабильности гелиевых пор в кристаллическом и аморфном Si.

Научная новизна работы определяется следующими наиболее важными результатами:

1. Разработана принципиально новая ПЭМ-методика, позволяющая исследование микроструктурных изменений в облученных кристаллах полупроводников вдоль всего пути движения низкоэнергетических ионов.
2. Показана необходимость учета параметра облучения K , равного отношению скорости генерации дефектов к скорости накопления атомов He (*смещений / атом He*), для объяснения радиационных эффектов в Si при имплантации ионов He.
3. В терминах параметра K и дозы имплантации гелия (N_{He} , ат.%) получено физическое объяснение радиационно-индуцированной аморфизации Si низкоэнергетическими α -частицами при комнатной температуре.
4. Впервые обнаружен эффект упорядоченного расположения гелиевых пузырьков в имплантированном гелием аморфном Si; установлено, что направление упорядочения пузырьков зависит от направления пучка ионов He.
5. Впервые обнаружены линейные однонаправленные особенности в зоне радиационного повреждения Si, диаметром около 1 нм, ориентированные в направлении пучка ионов, которые интерпретированы нами как «ионные треки» от низкоэнергетических α -частиц.
6. Установлена зависимость эволюции пор (рост пор, их отжиг, движение пор) от скорости послерадиационного нагревания.
7. Впервые синтезированы нанокристаллы Si в пористом радиационно-индуцированном аморфном слое a-Si : He.

Практическая и научная ценность работы

- В работе развит принципиально новый метод ПЭМ-анализа радиационно-индуцированных структурных изменений в кристаллах кремния вдоль пробега имплантируемых ионов. Данный метод может эффективно использоваться в технологических линиях для экспрессного контроля заданных параметров структурных особенностей кристаллов в процессе ионной имплантации.
- Показана принципиальная возможность использования легких ионов для формирования аморфизованных слоев в кристаллах кремния.
- Реализованы условия формирования высокой концентрации наноразмерных кристаллов Si в аморфной матрице a-Si : He.
- Результаты работы дают информацию для понимания физических принципов структурных изменений, протекающих в кристаллах при одновременном образовании радиационных дефектов и накоплении высокой концентрации гелия.

Основные положения диссертации, выносимые автором на защиту:

1. Методика ПЭМ-исследования радиационно-индуцированных структурных изменений в кристаллах полупроводников вдоль пробега ускоренных ионов.
2. Экспериментальные данные по аморфизации кремния ионами гелия при комнатной температуре облучения.
3. Экспериментальные данные по влиянию отношения скорости генерации дефектов к скорости накопления гелия в кремнии на структурное состояние атомов He в кристаллической решетке Si в составе гелий-вакансионных комплексов или в тетраэдрических Si-междоузлиях.
4. Экспериментальные данные по эффекту упорядочения гелиевых пор вдоль треков низкоэнергетических ионов He в аморфном кремнии, насыщенном гелием.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы, включающего 113 наименования. Работа изложена на 125 страницах, содержит 53 рисунка и 5 таблиц.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на 4 международных конференциях: VI International School-Seminar on Heavy Ion Physics (Applied Physics Research Workshop), JINR, Dubna, Russia, 1997; Ion implantation and other application of ions and electrons ION 2000, (Казимеж Дольны, Польша); I-st International Congress on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter, High Current Electronics, and Modifications of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, Томск, Россия, 2000; 4 Международный Уральский Семинар «Радиационная физика металлов и сплавов» Снежинск, Россия, 2001г.

Публикации. Материал диссертации изложен в 2 статьях в реферируемых научных журналах, в 3 препринтах Объединенного института ядерных исследований, в 3 публикациях в сборнике "Heavy Ion Physics" Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова ОИЯИ и в 2 статьях, направленных в публикацию.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава носит обзорный характер. В ней представлены основные экспериментальные и теоретические сведения о процессах взаимодействия ускоренных ионов с кристаллами кремния в зависимости от типа и энергии бомбардирующих частиц. Рассмотрены как вклад различных каналов потерь энергии ионов в радиационное повреждение кристаллов, так и типы образующихся радиационных дефектов. Из сравнения радиационных эффектов от различных типов ионов выводится место низкоэнергетических ионов гелия в общей картине воздействий ионов на структуру Si. Приводятся возможные критерии и механизмы радиационно-индуцированной аморфизации твердых тел и кремния в частности. Акцентируется внимание на нерешенные вопросы, касающиеся специфических свойств атомов гелия как примеси и их возможной роли в радиационном повреждении Si.

Во второй главе рассмотрены вопросы методического характера.

В п.2.1 обоснован выбор используемого в работе материала, в качестве которого был взят монокристаллический кремний марки КДБ-10 (100), как удовлетворяющий основным предъявляемым требованиям: низкой (малой) концентрация собственных дефектов; возможности электрохимической обработки с целью приготовления из него объектов для ПЭМ; доступности материала; возможности формирования в образце скалыванием взаимно перпендикулярных кристаллографических плоскостей, например, (100) и (011).

В п.п.2.2–2.4 приведено описание метода «продольного сечения», предназначенного для изучения с помощью ПЭМ структурных изменений в облученных образцах вдоль всего пробега бомбардирующих ионов. В отличие от широко используемого ПЭМ-метода «поперечного сечения» (ХТЕМ), включающего этапы: облучение → препарирование объекта для ПЭМ → ПЭМ-исследование, развитый нами метод включает принципиально другую последовательность этапов, а именно: препарирование ПЭМ-объекта → облучение → ПЭМ-исследование. Таким образом, по данной методике, ПЭМ-исследование проводилось непосредственно сразу после облучения.

Образцы для облучения и ПЭМ-исследования по методике «продольного сечения» (Рис.1) представляли собой тонкие самонесущие пластинки Si (001) с кристаллографическим краем-торцом (плоскостью (110)), толщиной t в интервале их прозрачности для электронов в просвечивающем электронном микроскопе (т.е., $t < 300$ нм). Данные образцыготавливались из исходных $4 \times 4 \times 0.35$ мм Si(100) чипов электрохимическим струйным утонением и последующим формированием на них (110) торца. Толщина образцов контролировалась измерением в оптическом микроскопе интерференционных полос равной толщины. Для очистки и доутонения образцов применялось ионное распыление.

Облучение тонких Si пластинок ионным пучком проводилось в направлении их (110)-торца, являющегося бомбардируемой поверхностью (см. Рис.1), в условиях строгой коллимации пучка с целью экранирования боковых (100)-поверхностей пластинок от облучения. Была предусмотрена возможность наклонного падения пучка ионов на бомбардируемую поверхность под углом α (в плоскости пластинки).

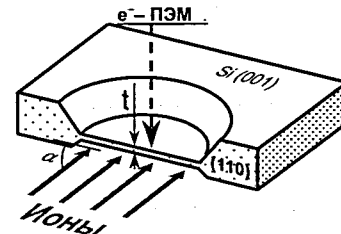


Рис.1. Схема облучения и исследования в ПЭМ тонкой самонесущей пластинки Si по методике «продольного сечения».

Для апробации методики применялись различные пучки: ионов C^+ и N^+ с энергией $E = 40$ кэВ; ионов He^+ (17кэВ) и Ar^{8+} (136кэВ) из источника ЭЦР DECRIS-14-2 (ЛЯР им. Г.Н.Флерова ОИЯИ), а также ионов Kr^{20+} с $E = 210$ МэВ циклотрона У400 (ЛЯР ОИЯИ). В соответствии с целью работы использовался масс-сепарированный пучок ионов He^+ ($E = 17$ кэВ), интенсивностью $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Облучение образцов (тонких Si пластинок) проводилось как в торец (Рис.1), так и в планарной геометрии. Во всех экспериментах расчетная температура области повреждения тонкой Si мишени не превышала 40°C .

Расчет радиационного повреждения кристаллов Si проводился путем вычисления распределения первично выбитых атомов Si (ПВА) по их энергии (T_1) и по глубине (x) от бомбардируемой поверхности. В расчетах использовались известные значения для Si: $T_0 \approx 2.5$ кэВ – граница существования «линейных» каскадов и $T_0 \approx 5$ кэВ – динамический порог образования скоплений дефектов в каскадах атом-атомных столкновений. Дифференциальные сечения рассеяния $d\sigma/dT = f(E, T)$ для различных энергий ионов E вычислялись на компьютере с использованием потенциала межатомного взаимодействия Вилсона-Хагтмарка-Биерсака (ВХБ).

Расчеты для низкоэнергетических ($E = 20$ кэВ) ионов He показали, что в радиационном повреждении Si участвуют каскады от ПВА с энергиями $T_1 > 5$ кэВ, в которых могут образовываться кластеры дефектов. Однако, генерация таких каскадов происходит в начальном участке пробега ионов и ограничена приповерхностной зоной образца толщиной менее 0.1 мкм. Далее по пробегу ионов радиационное повреждение кристалла обусловлено генерацией только пар Френкеля.

Профили радиационного повреждения и легирования по пробегу ионов в облученных образцах Si вычислялись на компьютере с использованием программы SRIM-98, рассчитывающей баллистическое движение бомбардирующих ионов, а также программы, разработанной нами для расчета влияния рассеяния ионов и атомов отдачи из тонкой пластинки при ее облучении в торец. С помощью этой программы учитывались события упругого рассеяния частиц вдоль ионных траекторий (моделированных SRIM), происходящие только в объеме образца, ограниченном его боковыми поверхностями и максимальной глубиной пробега частиц. Зная толщину пластинки (с помощью соответствующих методов оп-

тической или электронной микроскопии), были рассчитаны профили радиационных дефектов и легирующих атомов по направлению движения частиц в реальных исследуемых тонких образцах.

На Рис.2 показан результат вычисления профилей концентрации пар Френкеля $C_d(x, t)$ и внедренных атомов гелия $N_{He}(x, t)$ в пластинках Si разной толщины t , облученных в торец ионами He^+ с энергией 17кэВ. В качестве единиц степени радиационного повреждения использовались общепринятые единицы смещений/атом (сна). Как видно, при толщине пластинки более 1мкм ($\sim 4 \cdot \langle R_p \rangle$, где $\langle R_p \rangle$ – средний проективный пробег ионов He^+) оба профиля идентичны аналогичным профилям в массивном образце (кривые 1 на Рис.2). Однако, с утончением пластинки наблюдается понижение профилей, как дефектов, так и имплантированных атомов He. При этом профиль концентрации внедренного гелия с утончением пластинки понижается быстрее, чем концентрация генерируемых дефектов. Аналогичное поведение имплантационных профилей наблюдается и в случае планарного облучения тонкой пластинки, пример вычисления которого представлен на Рис.3.

Таким образом, было установлено, что применению тонких образцов в экспериментах как по методике «продольного сечения», так и с использованием планарного облучения, по сравнению с облучением массивных объектов, сопутствуют эффекты: во-первых, меньшие доза повреждения (C_d) и доза легирования ($N_{примеси}$) для заданного флюенса бомбардирующих ионов, во-вторых, увеличение отношения скорости генерации дефектов (\dot{C}_d) к скорости введения легирующих атомов ($\dot{N}_{примеси}$), определяющегося в случае ионов He параметром $K = \dot{C}_d / \dot{N}_{He}$ (в ед. «число смещений/атом гелия»).

На Рис.4 показано изменение параметра K вдоль проективного пробега ионов (x) в пластинках Si, различной толщины, облученных ионами He^+ (17 кэВ) в торец (а) и в планарной геометрии (б). Как видно, величина K значительно увеличивается в образцах, соизмеримых по толщине со средним проективным пробегом ионов ($\langle R_p \rangle$). Например, на глубине пробега ионов 150нм, соответствующей области с наибольшей скоростью генерации точечных дефектов в Si, величина K в массивном образце (т.е., с $i \gg \langle R_p \rangle$) составляет 70 (смещений/атом гелия), в то время как в облучаемой в торец тонкой пластинке, толщиной $t = 200$ нм, $K = 120$, а при $t = 100$ нм $K = 230$. Данный эффект использовался в настоящей работе для исследования влияния величины параметра K на радиационное повреждение кремния ионами He.

Апробация методики «продольного сечения» проводилась путем сравнения результатов, полученных этим методом, с уже известными из литературы данными по исследованиям традиционным методом «cross-section» (ХТЕМ). Результаты структурных ПЭМ-исследований Si образцов, облученных ионами углерода и азота с энергией 40кэВ, а также ионами аргона (136кэВ) в интервале флюенсов $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$, показали, что в условиях облучения тонких пластинок ($t = 120 \div 160$ нм) ионным пучком в торец, формируются качественно те же структурные особенности (скопления дефектов, аморфные слои, дефекты конца пробега, и т.п.), что и в случае облучения массивных Si объектов.

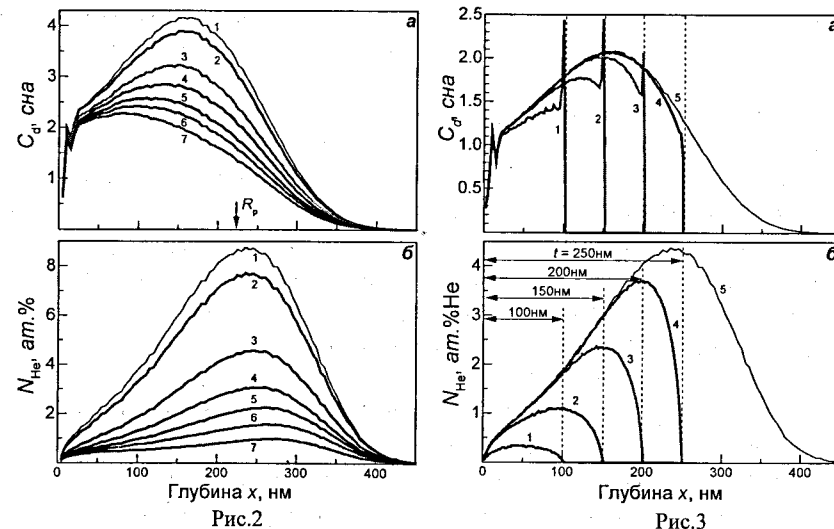


Рис.2. Расчетные профили концентрации радиационных дефектов C_d (а) и атомов гелия N_{He} (б) по глубине (x) в тонкой пластинке кремния, облученной ионами He^+ ($E = 17$ кэВ) в геометрии «cross-section», дозой 10^{17} см^{-2} .

1 – «Массивный» образец Si, толщиной $t > 1$ мкм.
2,3,...,7 – Пластины Si толщиной $t = 500, 200, 150, 120, 100$ и 80 нм соответственно.

Рис.3. Расчет профилей радиационного повреждения (а) и легирования атомами гелия (б) тонких пластинок Si при их планарном облучении ионами He^+ (17кэВ), дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.
1,2,3,4 – Тонкие пластины Si, толщиной $t = 100, 150, 200$ и 250 нм соответственно.
5 – Массивный ($t > 1$ мкм) образец.

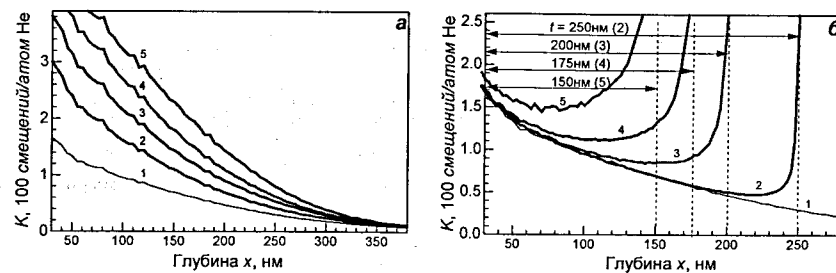


Рис.4. Изменение параметра $K = \dot{C}_d / \dot{N}_{He}$ по глубине (x) в массивных кремниевых образцах (1) и в пластинках Si, толщиной 200 нм (2), 150 нм (3), 120 нм (3) и 100 нм (4), при их облучении ионами He^+ (17 кэВ):
а) – в торец; б) – в планарной геометрии.

Интервалы доз облучения для формирования этих особенностей в тонком кристалле практически аналогичны случаю облучения массивных образцов. В частности, ПЭМ исследованиями было установлено:

- Уровень доз повреждения кремния для его аморфизации при имплантации ионов углерода и азота составляет соответственно около 0.8 и 0.7сна.
- Имплантация в Si более чем 1ат.% азота вызывает иное структурное состояние аморфного кремния, возможно обусловленное превращением его в аморфный раствор $a\text{-SiN}_x$. Отжиг имплантированного азотом (до 2.5ат.%) слоя аморфного Si при температуре 1100°C вызвал его поликристаллическую рекристаллизацию, характеризующуюся образованием в слое отдельных кристаллических зёрен фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.
- Доза повреждения Si, необходимая для его аморфизации ионами аргона (136кэВ), составляет около 0.2сна при флюенсе ионов 10^{15}см^{-2} . После облучения дозой 10^{15}см^{-2} и послерадиационного отжига при 1000°C в течение 5мин в имплантированном аргоном слое образовались газовые пузырьки диаметром 3 – 10нм.
- Межфазная граница кристаллического и аморфного Si, легированного ионами азота, проявила сильную геттерирующую способность по отношению к радиационным дефектам (генерируемым переоблучением Si ионами He). В тоже время, граница аморфного слоя, сформированного облучением химически инертными ионами аргона не проявила аналогичного свойства.

Учитывая достаточно высокую эффективность, простоту и доступность метода «продольного сечения», его можно успешно использовать для получения прямой (on-line) информации о структурных изменениях в области пробега бомбардирующих ионов, в зависимости от параметров бомбардирующих частиц и условий облучения.

Особо следует подчеркнуть перспективность применения метода при решении задач радиационной стойкости наноразмерных материалов, поскольку тонкие (тоньше 100нм) кристаллы, равно как и сформированные на них пленки различного состава и морфологии, могут служить модельными объектами для нанотехнологии.

В качестве одного из возможных применений метода «продольного сечения» было проведено исследование радиационной стойкости тонкой ($t \sim 150\text{нм}$) пластинки кремния в пучке высокоэнергетических ($E = 210\text{МэВ}$) ионов Kr^{20+} ($\langle R_p \rangle \sim 30\text{мкм}$) на циклотроне У-400. В результате послерадиационных ПЭМ-исследований были обнаружены ядерные треки, т.е. линейные области повреждения, возникающие в условиях высокого уровня ионизации ($\sim 9\text{кэВ/нм}$) в треках высокоэнергетических заряженных частиц. Важно отметить, что аналогичный радиационный эффект не наблюдается в обычных массивных кристаллах кремния.

В третьей главе приведены экспериментальные результаты исследования методом «продольного сечения» радиационного повреждения тонких кристаллов кремния ионами He^+ (17кэВ). Обсуждается роль поверхности тонкого кристалла как возможного стока для радиационных дефектов (РД) и имплантированных атомов гелия, а также роль изменения профилей радиационного повреждения и легирования в тонких образцах в наблюдаемых радиационных эффектах.

Рис.5 иллюстрирует характерные структурные изменения в пластинке кремния, толщиной 150нм, вдоль пробега ионов He в зависимости от дозы облучения из интервала $3 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{17}\text{см}^{-2}$. Формирование скоплений РД по всей глубине повреждения отмечается лишь при дозе $3 \cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$ (Рис.1а). При этом область с максимальной концентрацией скоплений дефектов наблюдается на глубине около 200нм, что глубже, чем пик расчетного профиля повреждения (140 нм, Рис.1е). С увеличением дозы облучения (до $5 \cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$) на глубине 170нм отмечается характерный «провал» в концентрации скоплений радиационных дефектов (Рис.1б), на месте которого при дозе 10^{17}см^{-2} образуется аморфный слой (Рис.1в). С дальнейшим увеличением дозы облучения до $3 \cdot 10^{17}\text{см}^{-2}$ ширина этого аморфного слоя увеличивалась до бомбардируемой поверхности (Рис.1 г, д).

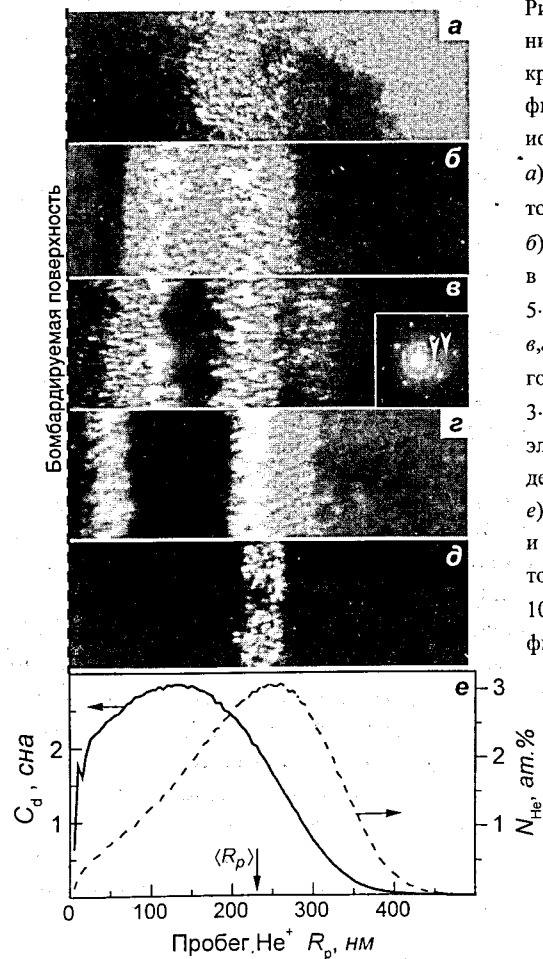


Рис.5. Дозовая зависимость изменений структуры в тонкой пластинке кремния, облучаемой в кристаллографический торец, вдоль пути движения ионов He^+ (17 кэВ)

- а) – скопления радиационных дефектов при дозе облучения $3 \cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$;
- б) – зона преаморфного состояния Si в области скоплений РД при дозе $5 \cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$;
- в, г, д) – формирование слоя аморфного Si при дозах 10^{17} , $1.5 \cdot 10^{17}$ и $3 \cdot 10^{17}\text{см}^{-2}$ соответственно (на вставке электронограмма из области повреждения).
- е) – Расчетные профили повреждения и легирования пластинки Si гелием толщиной 150 нм при дозе облучения 10^{17}см^{-2} (в масштабе микрофотографий).

Роль поверхности. Длительный (по дозе облучения) инкубационный период (~0.3сна) в формировании видимых в ПЭМ дефектов можно было бы связать с влиянием поверхности тонкого кристалла Si как стока для точечных дефектов. Однако, во-первых, ПЭМ изображения облученных в торец кристаллов Si (см. Рис.6, а, б) продемонстрировали отсутствие обедненных скоплениями РД зон вблизи бомбардируемой поверхности. Во-вторых, обедненные зоны отсутствовали и в наименее тонких ($t \sim 50$ нм, меньше возможной ширины обедненной зоны) облученных планарных кристаллах Si. Это дает основание утверждать о неэффективности диффузионного стока РД на поверхности Si и, следовательно, предполагает существование другой причины инкубационного периода образования РД в Si при облучении ионами He. В частности, за счет уменьшения размеров скоплений дефектов, обусловленного накоплением в кристалле атомов гелия.

Эффект упорядочения гелиевых пор (ГП). Образование первых особенностей, напоминающих газопырьки, наблюдается при дозе $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, в области пика повреждения. Расчетная концентрация атомов He в этой области составляет около 0.8ат.%. На ПЭМ-изображении кристалла в «светлом поле» (СП) в слое a-Si, шириной 20нм, видны характерные белые точки, диаметром около 2нм. Обращает на себя внимание, в достаточной степени упорядоченное расположение точек в ряды (цепочки), направленные от бомбардируемой поверхности в глубину образца. Расстояния между ГП в цепочках составляет 1-2нм. Отсутствие пористости вне аморфного слоя указывает на то, что наблюдаемое упорядоченное расположение гелиевых пузырьков не является поверхностным эффектом.

В образце Si, аморфизованном на всю зону повреждения при дозе облучения $4.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (Рис.6, а), наблюдаются гелиевые пузырьки, диаметром 3-5нм, линейно упорядоченные в направлении, перпендикулярном к бомбардируемой поверхности. Плотность цепочек (параллельно бомбардируемой поверхности) около 10^{12} см^{-2} . Максимальный относительный объем пор, около 1.6 %, наблюдается на глубине 160 ± 20 нм, соответствующей области зарождения аморфного слоя. Упорядоченное расположение пор сменяется на хаотичное (Рис.6, б) при наклоне образца в ПЭМ на 20° . Это обстоятельство дает основание утверждать, что цепочки с линейно упорядоченными порами случайно распределены в объеме аморфного слоя по всей толщине образца.

Облучение тонких кристаллов Si под разными углами ($\alpha = 65, 45$ и 30° , см. Рис.7) падения пучка частиц к бомбардируемой поверхности, дозой $3.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ показало, что направление упорядочения гелиевых пузырьков совпадает с направлением ионного пучка.

Накопление имплантированных атомов He в тонких кристаллах Si исследовалось путем ПЭМ-изучения особенностей формирования и эволюции газовых пузырьков, образующихся как в процессе облучения, так и в результате послерадиационного отжига.

С целью обеспечения сохранения в кристалле за время отжига всего имплантированного гелия отжиг образцов проводился в условиях быстрого нагревания и охлаждения (без стадии выдержки) со скоростью, превышающей термодесорбцию атомов He из Si.

Бомбардируемая поверхность

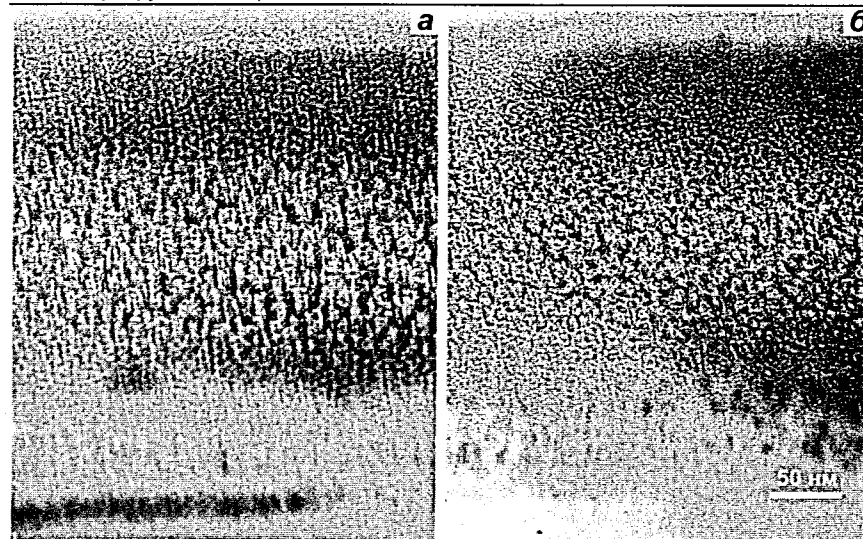
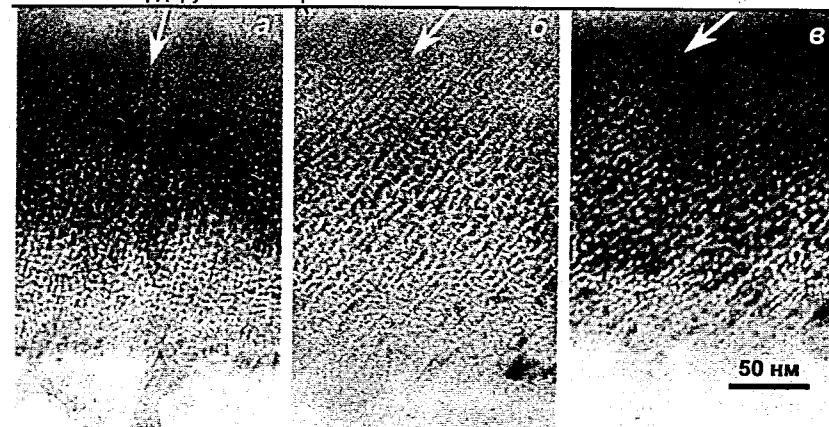


Рис. 6. ПЭМ-изображения линейно упорядоченных гелиевых пор в ионно-индуцированном аморфном слое Si:

Упорядоченное расположение пор на изображении вблизи направления [001] (а).
Переход пор в хаотичное расположение при наклоне образца на угол около 20° (б).

Бомбардируемая поверхность

Рис. 7. Изменение направления упорядочения гелиевых пор при углах падения $\alpha = 65^\circ$ (а), 45° (б) и 30° (в) ионов гелия на бомбардируемую поверхность (110)-торца тонкой пластинки Si.

Содержание гелия в пузырьках вычислялось с использованием эмпирического уравнения состояния сверхплотного гелия, в предположении, что давление в образующихся пузырьках определяется пороговым напряжением для выдавливания междоузельных дислокационных петель.

Проведенные расчеты показали, что атомы He, имплантированные в сильно поврежденный или аморфный Si лишь частично выделяются из твердого раствора в пузырьки при превышении предела растворимости гелия в a-Si, около 0.8 ат.%. Наибольшее количество гелия в пузырьках после облучения наблюдается в области на глубине зарождения аморфного слоя, а не в области максимального легирования гелием.

В результате послерадиационного отжига количество гелия в порах в слое a-Si увеличивается до полного количества гелия, имплантированного в образец в соответствии с расчетным профилем легирования.

Напротив, атомы He, имплантированные в кристаллический Si, подвижны в нем в условиях облучения. Подобная (радиационно-индуцированная) миграция He обусловлена сильным (паулиевским) отталкиванием атомов He от радиационных вакансий и пространственно ограничена областью радиационного повреждения кристалла. Повидимому именно это обстоятельство явилось причиной обнаруженной десорбции гелия из радиационно-поврежденных кристаллических (неаморфизованных) частей тонких образцов, облучаемых в торец. Однако, в случае облучения тонких кристаллов Si в планарной геометрии, из-за особенностей профилей концентрации РД и атомов He вблизи поверхностей кристалла (см. Рис.3), потери атомов He из образца в результате их миграции при облучении не наблюдаются.

Роль толщины образца. ПЭМ исследование пластинок Si с различной толщиной $t = 150 - 240$ нм, облученных в торец одним и тем же флюенсом ионов He $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ обнаружило, что степень и характер повреждения облученных кристаллов различны. Наблюдаемое увеличение степени повреждения кристалла с ростом его толщины коррелирует с теоретическим расчетом профилей повреждения (см. Рис.2,а). Однако, пространственное расположение наблюдаемых скоплений радиационных дефектов вдоль пробега ионов отличается от предсказанного расчетом. Наибольшее повреждение Si как при образовании скоплений радиационных дефектов, так и при формировании заглубленного аморфного слоя, отмечается в области между пиками расчетного радиационного повреждения и гелиевого легирования (Рис.1е). Измерение положения этой области показало, что за характер формирования видимых в ПЭМ скоплений дефектов в Si не отвечают по отдельности ни накопление радиационных дефектов, ни накопление примесного гелия. По-видимому, определяющим для формирования наблюдаемых скоплений РД является накопление в Si гелийсодержащих (т.е., стабилизированных атомами He) дефектных комплексов при существовании оптимального условия для их образования: значения параметра $K = \dot{C}_d / \dot{N}_{\text{He}}$ около 100 *смещений/атом гелия*. На основании этих экспериментальных данных получено объяснение наблюдаемому аномально высокому повреждению тонких кристаллов Si ионами гелия (в сравнении с массивными объектами), обусловленному значительным

увеличением с утончением образца динамического соотношения скоростей радиационного повреждения и легирования Si гелием, выражающегося параметром облучения K .

Влияние параметра K на состояние атомов He в Si (положение замещения / внедрения) исследовалось с целью экспериментального обоснования выдвинутых положений о роли величины параметра K в радиационном повреждении Si ионами гелия. Изучались ранние стадии преципитации гелия в Si, являющиеся предшественниками образованию в кристалле газовых пузырьков.

В эксперименте был взят кристалл Si (001) с равномерно изменяющейся толщиной t от 100 до 350 нм, облученный ионами He⁺ ($E = 17 \text{ кэВ}$) в планарной геометрии, дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Из-за изменения толщины кристалла параметр облучения K изменялся в области максимального легирования Si атомами He от 30 (при $t = 300$ нм) до 350 *смещений/атом He* (при $t = 100$ нм, см. Рис.4,б).

В результате отжига облученного образца до температуры 600°C со скоростью 15°C^{-1} , при которой можно было пренебречь термодесорбцией атомов He из Si, в части кристалла, толщиной $t > 180$ нм, образовались дефекты с сильным деформационным контрастом, подобным дислокационным петлям, со средним размером около 60 нм (см. Рис.8, а,б). Плотность дефектов N_d быстро увеличивается от 0 до 10^{10} см^{-2} с утолщением кристалла, изменяясь в 50 раз на участке кристалла с толщиной $t = 180 - 280$ нм. В участках кристалла тоньше 180 нм дефекты отсутствуют. Тем самым, объемная плотность дефектов не сохраняется, а зависит от толщины кристалла t . ПЭМ анализом контраста данных дефектов установлено, что этот эффект связан с наличием в Si имплантированного гелия и наблюдаемые дефекты представляют собой плоские скопления его атомов, не содержащие вакансий. Атомы He в плоских скоплениях занимают тетраэдрические (T_d) междоузельные позиции, располагающиеся вдоль плоскостей Si {100}.

Поскольку, плотность дефектов уменьшается с утончением образца гораздо быстрее, чем концентрация имплантированного в образец гелия (от 4 ат.% до 1.5 ат.% при соответствующем изменении толщины t от 300 нм до 180 нм, см. Рис.3,б), то, с учетом отсутствия потерь атомов He из образца естественно было предположить зависимость преципитации атомов гелия в междоузельные комплексы от параметра облучения K , контролируемого толщиной кристалла.

Так как плотность N_d дефектов (в виде междоузельных He-комплексов) пропорциональна концентрации N_{He} атомов гелия, находящихся в междоузлиях, то с утончением кристалла Si и, соответственно с увеличением K , уменьшается относительная доля атомов гелия в междоузлиях (Рис.8, в). Соответственно этому, при увеличении параметра K растет доля атомов He в замещающих положениях. При $K > 100$ *смещений/атом гелия*, по-видимому, все имплантированные в Si атомы He оказываются связанными с радиационными вакансиями.

Таким образом, в зависимости от величины K имплантированные в решетку Si атомы He находятся или в положениях внедрения (т.е., в T_d междоузлиях) – при малых K ,

или в положениях замещения (т.е., внутри вакансионных кластеров) – при больших значениях параметра K .

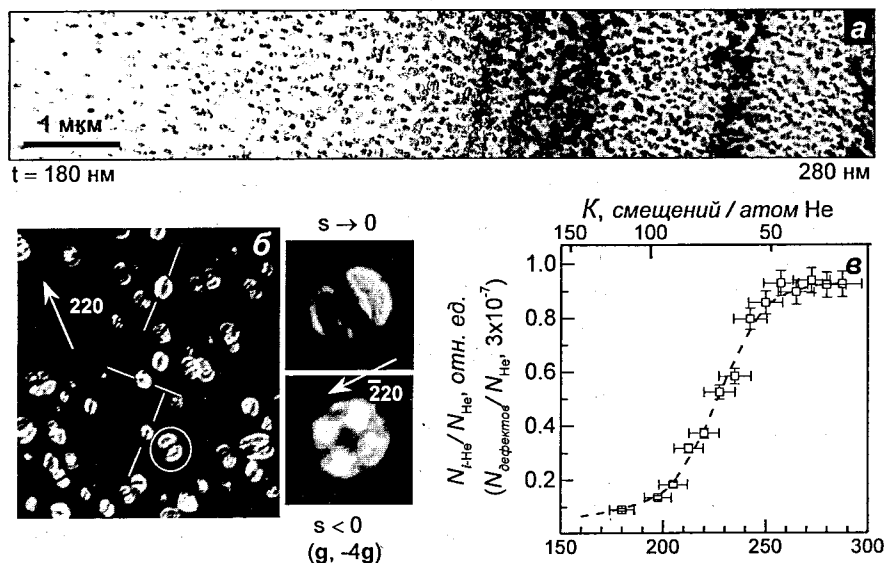


Рис. 8. Дефекты в клиновидном планарном кристалле Si (001), облученном ионами He^+ (17кэВ) дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ после ускоренного (15°C^{-1}) нагревания до 600°C (а). б) – ПЭМ-изображения дефектов (плоских скоплений междоузельных атомов гелия) в различных дифракционных условиях; в) – изменение относительной доли ($N_{i-\text{He}}/N_{\text{He}}$) атомов He в междоузельных позициях из их полного количества (N_{He}), имплантированного в кристалл, в зависимости от толщины кристалла t и параметра облучения $K = \dot{C}_d/\dot{N}_{\text{He}}$.

В четвертой главе представлены результаты исследований условий реализации радиационно-индуцированной аморфизации кремния ионами гелия.

Известно, что кремний достаточно легко аморфизуется ионами средних масс. Подобные экспериментальные факты определили основной механизм радиационно-индуцированной аморфизации полупроводников, а именно, формирование аморфных областей в каскадах атом-атомных соударений. Однако, эксперименты по облучению Si электронами с $E = 2 \text{ МэВ}$ при $T < 25 \text{ К}$, дозой около 5 сна , показали, что его аморфизация возможна и при образовании точечных РД при условии сохранения от взаимной рекомбинации большей доли пар Френкеля. Уменьшение степени рекомбинации точечных РД возможно и при условии захвата (блокирования), например, вакансий примесными атомами гелия.

В этой связи есть основания предполагать, что именно это обстоятельство послужило причиной аморфизации кремния при его облучении ионами гелия. Необходимым условием для его реализации является, по-видимому, получение в эксперименте с облучением в торец тонкой пластинки Si определенного (высокого) значения параметра $K = \dot{C}_d/\dot{N}_{\text{He}}$, естественно, при выполнении достаточного условия – достижения определенного уровня концентрации гелия.

Однако, выполнение этих условий в случае ионного облучения образцов возможно только на части пробега ионов, поскольку, величина K изменяется по глубине в области ионного легирования (Рис.4,а). Действительно, в эксперименте наблюдается отсутствие роста аморфного слоя в глубину кристалла (см. Рис.5, в-д) при увеличении флюенса ионов, даже, несмотря на высокий уровень повреждения (до 9 сна). Это обстоятельство подтверждает предположение о существовании *необходимого* условия для аморфизации Si ионами He, которое было определено как $K > 90 \text{ смещений/атом He}$.

На Рис.9 приведена диаграмма структурного состояния Si в результате его облучения ионами гелия при комнатной температуре, полученная вычислением величин параметра K и дозы легирования Si атомами He (N_{He}) на границах аморфного слоя при изменении контролирующих их «внешних» условий облучения в виде толщины кристалла t и флюенса соответственно.

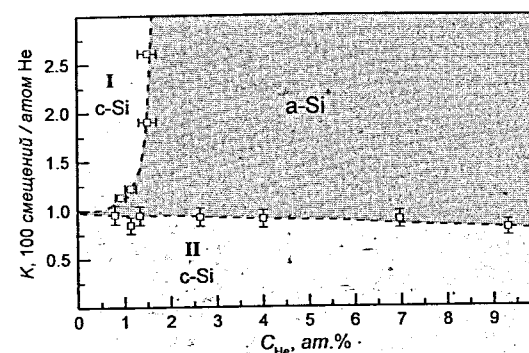


Рис. 9. Диаграмма структурного состояния кремния в результате облучения ионами гелия.

Область аморфизации Si (a-Si – заштрихована) образована соответствующими участками кривых $K(N_{\text{He}})$ и располагается на диаграмме выше $\sim 90 \text{ смещений/атом He}$ и правее $\sim 1 \text{ ат.}\% \text{ He}$. Области на диаграмме, обозначенные I и II, соответствуют неаморфизованным зонам кристаллов, соответственно у бомбардируемой поверхности и глубже слоя a-Si. Их можно охарактеризовать как: I – область больших значений K , но с *недостаточной* для аморфизации Si концентрацией внедренного гелия; II – область, в которой величина K , меньше критического значения $90 \text{ смещений/атом He}$, *необходимого* для аморфизации кремния ионами гелия.

В пятой главе описаны результаты исследования обнаруженного эффекта визуализации треков ионов He^+ (17кэВ) в радиационно-индуцированном аморфном слое кремния, легированном гелием.

Детальное ПЭМ исследование микроstructures тонких ($t < 150 \text{ нм}$) кристаллов Si, облученных ионами He до образования в них слоя аморфного кремния, легированного гелием (a-Si:He), позволило обнаружить в нем, наряду с упорядоченными ГП, формирование другого рода упорядоченной структуры в виде прямых параллельных белых полос, непрерывно распространяющихся по всей длине пробега ионов (рис.10). Толщина линий составляла около 1нм, линейная плотность около 10^7 линий/см. Белый (абсорбционный) контраст изображений этих особенностей свидетельствовал о том, что они обеднены атомами кремния и, возможно, заполнены атомами He. Прямолинейная форма и ориентация, коррелирующая с направлением ионного пучка дали основание полагать, что эти линейные особенности сформировались на траекториях движения ионов в a-Si(:He), т.е. являются их визуализированными треками.

В качестве одного из механизмов формирования каналов вдоль ионных треков в a-Si:He обсуждается возможность релаксации метастабильного состояния твердого раствора Si:He, вызванная ионизацией атомов кремния вдоль трека частицы. Мы полагаем, что «треки» (т.е., цилиндрические каналы в a-Si, заполненные атомами He), предшествовали формированию цепочек гелиевых пузырьков.

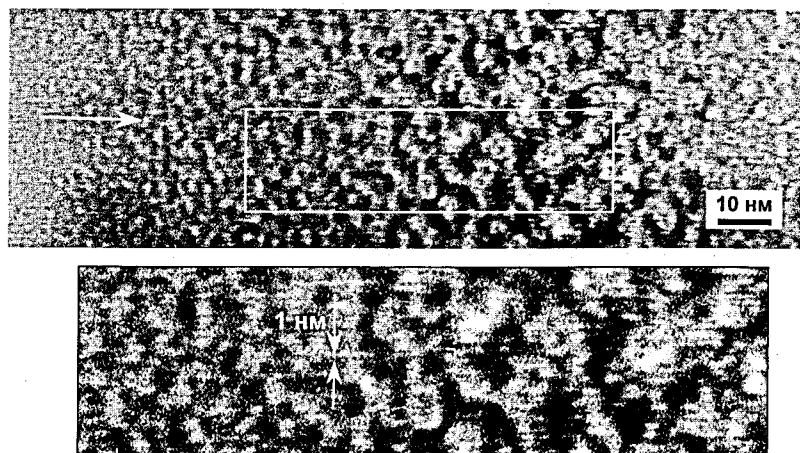


Рис. 10. Треки ионов He^+ с энергией 17кэВ в аморфном кремнии, имплантированном $4.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ атомов гелия. (Стрелкой обозначено направление движения ионов).

В шестой главе представлены результаты по влиянию легирующей примеси гелия на рекристаллизацию аморфного кремния. Выбором скорости нагревания образцов обеспечивались различные кинетические условия для конкурирующих процессов: кристаллизации a-Si, зарождения и роста гелиевых пор (ГП) и термодесорбции атомов He из кремния.

Основные полученные результаты следующие: Нагревание образцов со сформированным слоем a-Si:He в диапазоне температур 500 – 600°C инициирует эпитаксиальную рекристаллизацию (ЭР) Si. Однако, из-за роста гелиевых пор на движущейся межфазной a-Si/c-Si границе за счет их «сметания» процесс ЭР останавливается. При дальнейшем нагревании (до 700 – 1100°C) происходит поликристаллическая рекристаллизация слоя на участке от бомбардированной поверхности до границы ЭР. В отличие от случая ускоренного (15°C^{-1}) нагревания, при котором за время отжига в образце сохраняется почти весь гелий, а в слое поли-Si отмечается образование крупных полостей, размером до 70нм, медленное нагревание образца (в режиме 0.5°C^{-1}) сопровождается постепенным уничтожением в нем исходной пористости, по-видимому, из-за десорбции гелия из пор в процессе отжига.

В результате послерadiационного нагревания со скоростью 5°C^{-1} до 580°C не было замечено изменений в распределении ГП в слое a-Si. В тоже время в этом слое формируются нанодисперсные структурные особенности с контрастом дифракционного происхождения (Рис.11). Есть основания полагать, что поверхность ГП является центром для зарождения нанокристаллической фазы в аморфном Si.

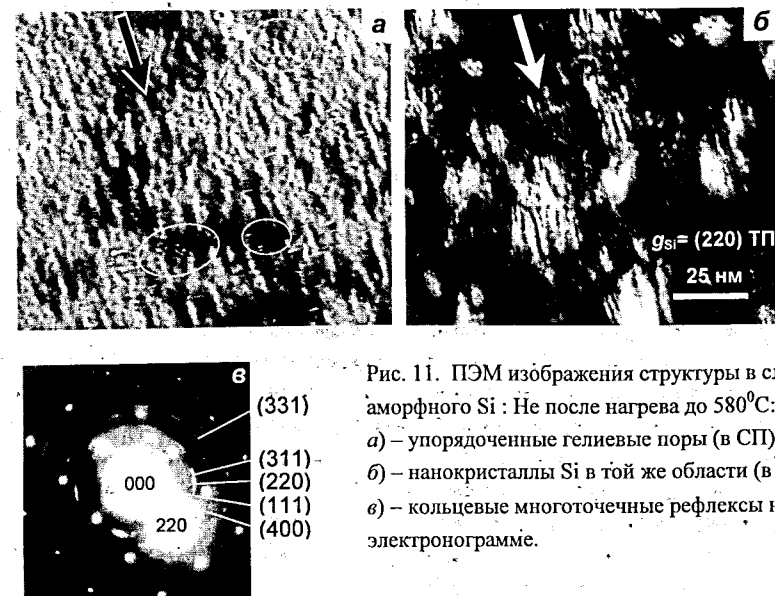


Рис. 11. ПЭМ изображения структуры в слое аморфного Si : He после нагрева до 580°C:
 а) – упорядоченные гелиевые поры (в СП);
 б) – нанокристаллы Si в той же области (в ТП);
 в) – кольцевые многоточечные рефлексы на электронограмме.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод экспрессного ПЭМ-анализа радиационно-индуцированных структурных изменений в кристаллическом кремнии вдоль всего пробега низкоэнергетических ионов. Метод заключается в приготовлении самонесущей тонкой (прозрачной для электронов в ПЭМ) пластинки Si с кристаллографическим торцом, являющимся бомбардируемой поверхностью. ПЭМ исследования проводятся непосредственно после облучения ионами. Эксперименты с использованием различных бомбардирующих ионов показали идентичные (качественно и количественно) дефектные структуры, что и в случае аналогичного облучения массивных объектов.
2. Разработана методика расчета пространственных профилей радиационного повреждения и ионного легирования при облучении «в торец» тонких кристаллических пластин. На примере облучения кремния ионами He показано, что использование данной методики облучения наряду с простотой и экспрессностью, позволяет варьировать в широком диапазоне величину отношения скорости генерации радиационных дефектов к скорости накопления легирующих атомов гелия, т.н. параметр K (смещений/атом He). Установлено, что данный параметр облучения K оказывает определяющее влияние на сохранение и формирование дефектной структуры, ответственной, например, за аморфизацию кремния.
3. Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучены особенности радиационного повреждения кремния, в зависимости от толщины бомбардируемых пластин, угла входа ионов в бомбардирующую поверхность, дозы облучения ионами He с $E = 17$ кэВ. Предложена физическая концепция влияния примесных атомов He на сохранение точечных дефектов, в частности, роль параметра K . Установлено, что при $K < 30$ смещений/атом He все атомы гелия находятся в решетке Si в тетраэдрических междоузельных позициях, формируя плоские скопления атомов He с ориентацией $\{100\}$. При $K > 100$ смещений/атом He атомы гелия, взаимодействуя с радиационными вакансиями, формируют He_nV_m комплексы (n – количество атомов гелия, m – количество вакансий), ответственные за сохранение точечных радиационных дефектов и их накопление, вплоть до аморфизации Si.
4. Впервые экспериментально реализованы условия для аморфизации кремния низкоэнергетическими ионами He. Установлено, что в данном случае аморфизация не определяется по отдельности ни количеством радиационных дефектов, ни количеством имплантированного гелия. Показано, что необходимым и достаточным условиями для аморфизации кремния ионами гелия являются как выполнение необходимого соотношения скорости генерации радиационных дефектов к скорости накопления легирующих атомов гелия (это соотношение должно по крайней мере быть не менее 90 смещений/атом He), так и достижения необходимой дозы имплантации атомов He (концентрация гелия должна быть более 1 ат.%).

5. Впервые обнаружен эффект самоорганизации гелиевых нанопор в упорядоченную объемную структуру в аморфном слое кремния в процессе облучения ионами He при комнатной температуре. Установлено, что направление упорядочения гелиевых нанопор контролируется направлением пучка ионов He по отношению к бомбардируемой поверхности.
6. Впервые в радиационно-индуцированном аморфном слое кремния, насыщенном атомами гелия, обнаружены линейные наноструктурные особенности (ионные треки) с диаметром около 1 нм и поверхностной плотностью 10^7 см⁻², распространяющиеся вдоль траектории движения ионов He на всю длину их пробега. Предполагается ионизационный механизм их образования в условиях метастабильного состояния аморфного кремния, насыщенного атомами гелия.
7. Изучена послерадиационная рекристаллизация аморфного слоя кремния с упорядоченной системой гелиевых нанопор. Отмечено начальное эпитаксиальное зарождение рекристаллизованного монокристаллического слоя кремния. Однако дальнейший рост этого слоя тормозится скоплением на межфазной границе гелиевых пор. Остальная область аморфного кремния рекристаллизуется в поликристаллический кремний.
8. Впервые в результате послерадиационного отжига при 580°C в аморфной матрице кремния с упорядоченной системой гелиевых нанопор синтезированы нанокристаллы, центром стимулированного зарождения которых являются поверхности нанопор.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. В.Ф. Реутов, А.С. Сохацкий, "Экспрессный ПЭМ-метод исследования структурных изменений в полупроводниках вдоль пути пробега ионов." // *Материаловедение* 10, с.6-9 (1998).
2. В.Ф. Реутов, А.С. Сохацкий "Экспрессный метод ПЭМ-изучения структурных изменений в полупроводниках вдоль пути движения заряженных частиц". // *Препринт ОИЯИ P14-97-199*, 10с, Дубна 1997.
3. V.F. Reutov, A.S. Sokhatsky "Novel Express TEM method for the study of the ion-induced structural modifications in crystalline semiconductors" // *Scientific report FLNR JINR 1997-1998*, с.315-317, Dubna 2000.
4. V.F. Reutov, A.S. Sokhatsky, V.B. Kutner, A.N. Lebedev, "Structural modifications in silicon irradiated successively by N and He or Ar and He ions". // *Nucl.Instr.and Meth. in Phys.Res. B149*, 319-324 (1999).
5. Реутов В.Ф., Сохацкий А.С., "ПЭМ-изучение в геометрии "cross-section" структурных изменений в кремнии в результате последовательного облучения ионами $N^+ + He^+$ и $Ar^{8+} + He^+$ ". // *Препринт ОИЯИ P14-97-216*, Dubna 1997.
6. V.F. Reutov, A.S. Sokhatsky, V.B. Kutner, A.N. Lebedev "Gettering ability of an amorphous-crystalline interface in silicon under implantation conditions" // *Scientific report FLNR JINR 1997-1998*, с.318-319, Dubna 2000.

7. В.Ф. Реутов, А.С. Сохацкий, "Упорядочение гелиевых пор по направлению движения низкоэнергетичных ионов гелия в кремнии." // Препринт ОИЯИ, P14-98-365, Дубна, 1998.
8. V.F. Reutov, A.S. Sokhatsky "Phenomenon of helium bubbles ordering in silicon during low-energy He⁺ implantation" // Scientific report FLNR JINR 1997-1998, с.318-319, Dubna 2000.
9. В.Ф.Реутов, А.С.Сохацкий "Аморфизация кристаллов Si ионами He⁺" // направлено в «Письма в ЖТФ»
10. В.Ф.Реутов, А.С.Сохацкий "Упорядоченные гелиевые поры и ионные треки в индуцированном низкоэнергетическими α-частицами аморфном слое кремния" // направлено в ЖТФ.

Получено 24 июля 2002 г.