

Молекулярный эффект при имплантации легких ионов в полупроводники

© И.А. Аброян, Л.М. Никулина

Государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 26 февраля 1997 г. Принята к печати 5 марта 1997 г.)

Исследовано накопление структурных дефектов в Si при имплантации одноатомных и двуатомных ионов азота в эквивалентных условиях, т.е. при одинаковых энергиях в расчете на атом, и плотностях потоков атомов. Молекулярный эффект в накоплении дефектов наблюдался лишь при таких дозах, когда степень повреждения решетки кристалла превышала 0.15. В этих условиях ион N_2^+ создавал такое же число устойчивых дефектов, как 6 ионов N_1^+ . В наших экспериментах (30 кэВ для потока N_1^+ и 60 кэВ для N_2^+ при комнатной температуре) дозы аморфизации равны $3.75 \cdot 10^{15}$ и $1.25 \cdot 10^{15}$ ион/см² для N_1^+ и N_2^+ соответственно.

Введение. Анализ литературы

Молекулярный эффект при накоплении радиационных повреждений в полупроводниках под действием тяжелых ионов (As, Cd, Sb, Te) известен уже давно (см., например, [1]) и удовлетворительно объяснен с привлечением концепции пика смещений (displacement spike) или теплового пика (thermal spike). В случае тяжелых ионов какого-либо элемента молекулярный эффект состоит в том, что ион X_k^+ (k — число атомов типа X в ионе) создает $\gamma k N_a$ дефектов, где N_a — число дефектов, создаваемых одноатомным ионом X с той же скоростью, а коэффициент $\gamma > 1$.

Для легких ионов (массовые числа элемента $M \leq 10 \div 20$) ситуация сложнее и в постановке эксперимента, и в интерпретации его результатов, а литературные данные противоречивы. Экспериментальная сложность связана с тем, что для легких ионов скорость введения дефектов может зависеть от плотности ионного тока (см., например, [2]). Из-за этого для эквивалентности условий при облучении ионами X_k^+ ($k = 1, 2, 3 \dots$) необходимо обеспечить не только равенство энергий и доз в расчете на атом, но и плотностей потока, выраженных в атом/(см²·с). Теоретическая интерпретация молекулярного эффекта, если он существует, осложняется тем, что при $M \leq 10 \div 20$ плотность выделения энергии в упругих столкновениях может быть недостаточной для проявления эффекта пиков.

В работе [3], облучая Si при $T = 300$ К ионами C^+ , CO^+ , CO_2^+ и $(C_6H_6)^+$, для всех ионов наблюдали ярко выраженный молекулярный эффект (рост γ от $\gamma \simeq 3$ для CO^+ до $\gamma \simeq 15$ для $(C_6H_6)^+$). Для Ge и ионов CO^+ , CO_2^+ при $T = 300$ К [4] также наблюдали молекулярный эффект ($\gamma = 1.5$ и $\gamma = 2.6$ соответственно). Заметим, что некоторую неопределенность в трактовку результатов [3,4] вносят различия в величинах заряда ядра Z и массового числа M для атомов C и O. В отличие от [3,4] авторы [5] облучали Si ионами азота при $T = 50$ К и не заметили каких-либо различий в накоплении дефектов для N_1^+ и N_2^+ при равенстве (в расчете на атом) энергий и доз. К сожалению, авторы [5]

не позаботились о равенстве плотностей потоков атомов в этих экспериментах. Такой же упрек можно сделать и в адрес авторов работы [6], в которой сообщается о наблюдении молекулярного эффекта с $\gamma = 1.4$ в GaAs при 40 К. Возможно, что благодаря низким температурам облучения зависимость накопления дефектов от плотности потока атомов в экспериментах [5,6] отсутствовала, однако это стоило специально проверить, особенно это касается результатов работы [5], где зависимость числа введенных дефектов от дозы ионов была сверхлинейной. Наконец, авторы [7] наблюдали молекулярный эффект при бомбардировке при комнатной температуре кристаллов Si, содержащих структурные дефекты, которые были предварительно созданы имплантацией ионов аргона.

Молекулярный эффект изучался также с использованием ионов фторидов бора и фосфора [8–10]. В работах такого рода обеспечить эквивалентность молекулярного и атомарного облучений еще сложнее. Так, для ионов BF_k^+ , например, с энергией E (в расчете на а.е.м. по $E/(11 + 19k)$ на ион) при плотности тока j эквивалентным было бы одновременное облучение ионами B^+ и F^+ с энергиями $11E/(11 + 19k)$ и $19E/(11 + 19k)$, соответственно, с плотностью тока j для B^+ и kj для F^+ . Такие условия в работах [8–10] не обеспечивались. В исследовании [8] Si облучался при $T = 77$ К ионами BF_k^+ ($1 \ll k \ll 3$) и PF_k^+ ($1 \ll k \ll 5$); к сожалению, ни ориентация пучка относительно осей кристалла, ни плотность тока не указаны. Избыток повреждений γ определяется как отношение числа дефектов, созданных одним молекулярным ионом, к суммарному числу дефектов, созданных соответствующими атомарными ионами. Авторы [8] практически не наблюдали молекулярный эффект для диатомных ионов ($\gamma = 1$ для BF^+ и $\gamma = 1.07$ для PF^+), однако с ростом k коэффициент γ достигал значений 1.27 и 1.8 для ионов BF_3^+ и PF_5^+ . Наблюдавшийся молекулярный эффект интерпретируется в работе [8] как проявление эффекта пика смещений в результате двух- и трехкратного перекрытия субкаскадов, благодаря чему в области перекрытия достигается концентрация дефектов, достаточная для перехода Si в аморфное состояние.

В исследованиях [9,10] Si облучался при комнатной температуре ионами B^+ , F^+ , BF^+ и BF_2^+ . В этих работах, насколько можно судить по тексту, не обеспечивались эквивалентные условия облучения (имеется в виду равенство плотности потока частиц). Кроме того, не учитывалась сложная нелинейная зависимость числа дефектов от величины дозы ионов Φ (см., например, [11]), неаддитивность и некоммутативность накопления дефектов [12,13], не оговорена и не учтена возможность ионно-стимулированного отжига дефектов при облучении сначала более тяжелыми (F^+), а затем более легкими (B^+) ионами [14]). В авторской интерпретации [9] молекулярный эффект ($\gamma = 1.5 \div 2.5$) наблюдался для так называемого поверхностного максимума нарушений (на глубине до 25 нм от поверхности) и отсутствовал в районе объемного ($x = R_p$) максимума. Авторы [10] наблюдали молекулярный эффект ($\gamma > 1$) вблизи поверхности и отрицательный ($\gamma < 1$) молекулярный эффект в объеме.

Наконец, в работе [15] кремний при $T = 900$ К облучался ионами углерода C_k^- ($k = 1, 2, 3, 4, 6, 8$) с энергиями порядка 70 кэВ/а.е.м., т.е. в 10–100 раз большими, чем в цитированных выше работах. Эквивалентность облучения (по плотности потоков), по-видимому, не обеспечивалась. Кроме того, существенную роль в накоплении дефектов могло играть электронное возбуждение. Авторы [15] на глубинах до нескольких сотен нм наблюдали отрицательный молекулярный эффект ($\gamma < 1$) при $k = 2, 3, 4, 6$ и положительный ($\gamma > 1$) для $k = 8$; в конце пробега ионов количество повреждений в расчете на атом по их данным не зависит от числа атомов в кластерном ионе.

Выполненный анализ показывает, что для однозначного ответа на вопросы, — существует ли молекулярный эффект и каков ион (положительный или отрицательный), каков механизм эффекта, — необходимо обеспечить эквивалентность всех условий облучения атомарными и молекулярными ионами, т.е. равенство кинетических энергий свободных атомов и атомов в составе молекулярного иона, равенство плотностей потоков и доз для атомов всех сортов в молекулярном и атомарном режимах, равенство температур и времени облучения атомарными и молекулярными ионами, одинаковость ориентации пучков относительно осей кристалла. Естественно, одновременное обеспечение всех этих условий значительно легче реализовать при использовании молекулярных ионов, состоящих из атомов одного элемента.

Эксперимент

В настоящей работе пластины Si(111) облучались в направлении нормали к поверхности при комнатной температуре ионами N_1^+ и N_2^+ с энергиями 30 и 60 кэВ, плотностями тока $j = 0.3$ и 0.15 мкА·см⁻² соответственно. Таким образом были обеспечены эквивалентные условия при бомбардировке одноатомными и двухатомными ионами азота. Имплантация осуществлялась на стандартном имплантаторе "Иолла-2" с секторным магнитным

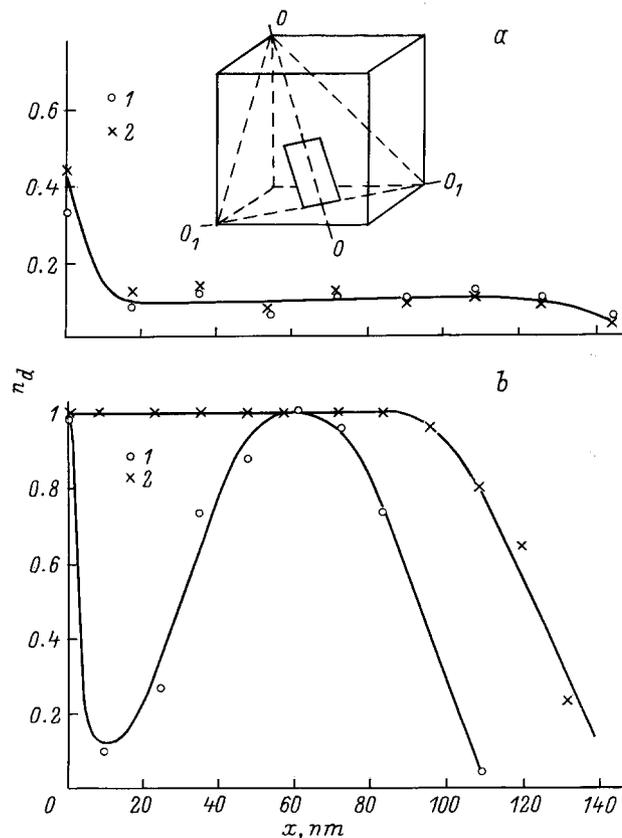


Рис. 1. Распределение по глубине x относительной концентрации повреждений n_d , создаваемых ионами N_1^+ и N_2^+ с $E = 30$ кэВ/атом в Si при $T = 300$ К. На вставке поясняется ориентация образца при облучении. Величина дозы Φ , атом/см²: $a — 8.5 \cdot 10^{14}$, $b — 3.75 \cdot 10^{15}$. Ионы: 1 — N_1^+ , 2 — N_2^+ .

масс-сепаратором. Для обеспечения равномерности облучения по поверхности осуществлялось механическое сканирование мишени под пучком. Выбранной линейной скорости сканирования соответствовала продолжительность импульса ионного тока 130 мс. Плоскость (111) пластин была несколько отклонена от плоскости поверхности, так что нормаль к поверхности пластины составляла с осью $\langle 111 \rangle$ угол порядка 3° (поворот вокруг оси OO_1 на угол $\sim 1.4^\circ$ и поворот вокруг оси O_1O_1 на угол 2.6°) (см. вставку к рис. 1).

Измерение распределений по глубине x доли смещенных атомов n_d осуществлялось методом анизотропии неупругого отражения электронов при послыном удалении калиброванных по толщине слоев Si (анодное окисление и последующее растворение окисла в HF). Вычисление n_d производилось по процедуре [16], обеспечивающей удовлетворительное соответствие результатов, получаемых этим методом и методом обратного резерфордского рассеяния ионов.

На рис. 1 приведены примеры зависимостей $n_d(x)$ после облучения образцов Si ионами N_2^+ и N_1^+ дозами $\Phi = 8.5 \cdot 10^{14}$ атом/см² (a) и $\Phi = 3.75 \cdot 10^{15}$ атом/см² (b).

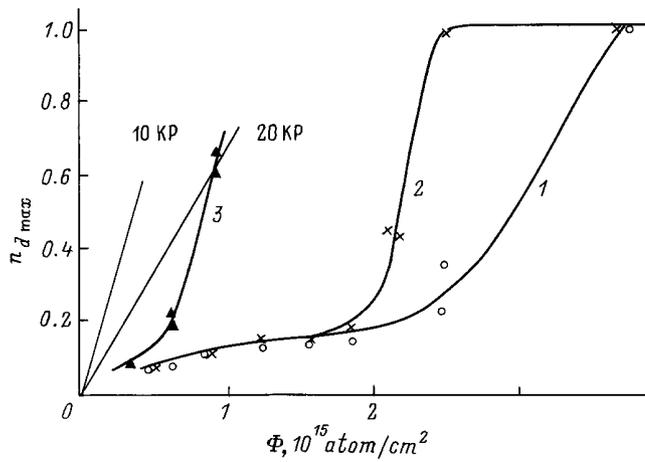


Рис. 2. Зависимости относительной концентрации в максимуме распределения дефектов по глубине $n_{d \max}$ от дозы Φ для ионов N_1^+ (1) и N_2^+ (2, 3). Плотности тока ионов N_1^+ и N_2^+ , j мкА/см²: 1 — 0,3, 2 — 0,15. 3 — 1. Прямые 10 КР и 20 КР — наклоны начальных участков зависимостей $n_{d \max}(\Phi)$, рассчитанных по модели Кинчина–Пиза для порога смещения 10 и 20 эВ соответственно.

Видно, что при меньшей дозе (рис. 1, а) атомарные и молекулярные ионы создают одинаковое количество повреждений. С другой стороны, при $\Phi = 3,75 \cdot 10^{15}$ атом/см² молекулярные ионы N_2^+ создали сплошной аморфный слой толщиной $80 \div 90$ нм, в то время как для атомарных ионов N_1^+ величина n_d лишь в максимуме распределения дефектов по глубине достигла аморфного уровня.

На рис. 2 показаны зависимости относительной концентрации дефектов в максимуме распределений $n_d(x)$ от дозы бомбардирующих атомов. Кривая 1 соответствует ионам N_1^+ , а кривая 2 — N_2^+ . Из рис. 2 следует, что при $\Phi < 2 \cdot 10^{15}$ атом/см², т.е. до уровня повреждения $n_d = 0,15$, обе зависимости практически совпадают и лишь затем на более крутом участке зависимостей сильно расходятся. Заметим, кстати, что на крутом участке влияние плотности тока на накопление дефектов либо вообще отсутствует, либо сильно подавлено (см., например, [17]). Это видно и из сопоставления наклонов кривой 2 с кривой 3 на рис. 2. Последняя была получена при бомбардировке Si ионами N_2^+ с энергией 60 кэВ при $j = 1$ мкА/см².

Обсуждение результатов

Рассмотрим возможные механизмы молекулярного эффекта применительно к нашим экспериментам.

1. Представления о тепловом пике и пике смещений, успешно использованные в случае тяжелых ионов, для легких ионов неприменимы, по крайней мере в обычном их понимании. Действительно, из-за низких удельных потерь энергии средняя плотность выделения энергии при торможении ионов N_1^+ в кремнии не превышает 0,1 эВ на атом, а для проявления эффекта теплового пика

(плавления Si в микрообъеме) требуется энергия больше теплоты плавления, т.е. больше 0,7–0,8 эВ на атом. В дополнение к низким удельным потерям энергии из-за сравнительно большой вероятности рассеяния легких атомов будет мала вероятность перекрытия индивидуальных каскадов, создаваемых атомами диссоциировавшего иона N_2^+ (объем индивидуального каскада по оценке [18] в 100 раз меньше объема среднестатистического каскада). Это делает неприменимой для объяснения молекулярного эффекта концепцию пика смещений в ее традиционном виде.

2. Можно ожидать, что при бомбардировке в кристаллографическом направлении с низкими индексами на некоторой глубине значительная часть ионов N_1^+ будет еще двигаться в режиме каналирования, а поток атомов из молекулярного пучка уже будет рандомизирован (происходит диссоциация ионов N_2^+ при столкновениях и рассеяние на углы, превышающие углы каналирования). Тогда в этой области глубин молекулярным пучком будет создаваться больше дефектов, чем пучком ионов N_1^+ (на такую возможность нам указал А.И.Титов). Заметим также, что в большинстве цитированных работ измерялось полное число дефектов, а не их концентрация в максимуме распределения $n_d(x)$, как в наших экспериментах. Однако такой механизм молекулярного эффекта в наших экспериментах маловероятен. Действительно, угол отклонения пучка от оси $\langle 111 \rangle$ составлял $\sim 3^\circ$, т.е. был почти равен углу каналирования $\Psi_k = 4^\circ 20'$, и ионам N_1^+ было еще необходимо пройти путь 60 нм в сильно нарушенном кристалле практически без рассеяния, чтобы остаться в режиме каналирования.

3. Различия в накоплении повреждений в процессе облучения молекулярными и атомарными ионами при $T = 300$ К могут быть связаны с термическим и ионно-стимулированным отжигом дефектов, созданных ионами N_1^+ и N_2^+ . К сожалению, оценить количественно вклад этих процессов в наблюдаемый эффект затруднительно.

4. Как видно из рис. 2, молекулярный эффект начинает проявляться, когда средняя концентрация смещенных атомов в максимуме их распределения по глубине достигает $\sim 15 \div 20\%$. При дозе $\Phi = 2 \cdot 10^{15}$ атом/см² скорость введения дефектов $dn_d/d\Phi$ резко возрастает, особенно для ионов N_2^+ , и может превышать расчетную скорость повреждения в линейной модели. На рис. 2 прямыми линиями 10 КР и 20 КР показаны наклоны начальных участков зависимостей $n_{d \max}(\Phi)$, рассчитанных по модели Кинчина–Пиза в предположении, что пороговые энергии смещения атома равны 10 и 20 эВ. Отметим, что наклоны этих линий практически совпадают с наклонами крутых участков $n_{d \max}(\Phi)$ для ионов N_2^+ и N_1^+ .

Согласно современным представлениям (см., например, [11,17]), накопление повреждений на крутых участках происходит в результате спонтанного фазового перехода в аморфное состояние в тех областях кристалла, где концентрация дефектов достигает предельного (порогового) значения. Принимая во внимание последнее обстоятельство и учитывая, что единственным отличием

молекулярного облучения от атомарного является одновременность ($\Delta t \leq 10^{-15}$ с) вхождения в кристалл и близость (от 0 до 0.11 нм) точек попадания атомов молекулярного иона, мы считаем разумной следующую качественную модель явления. При $n_d > 0.15$ решетка уже подготовлена к фазовому переходу в аморфное состояние. Однако для такого перехода требуется еще ввести в неоднородно поврежденную матрицу некоторую энергию, необходимую для повышения концентрации структурных дефектов до порога неустойчивости. Все индивидуальные субкаскады, создаваемые атомами молекулярного тока, находятся внутри среднестатистического каскада, т.е. в объеме эллипсоида вращения с малыми полуосями ~ 30 нм. Число субкаскадов, одновременно создаваемых в пределах такого эллипсоида ионом N_2^+ , вдвое больше, чем для N_1^+ .

В итоге возрастает практически вдвое заполненность среднестатистического каскада одновременно созданными дефектами, при этом не исключено и перекрытие субкаскадов. Такая коррелированность субкаскадов во времени и пространстве, благодаря которой они "помогают" друг другу в разрушении кристалла, и приводит к появлению наблюдаемого молекулярного эффекта.

Аналогичные представления были использованы нами и в работе [7] при обсуждении результатов исследования молекулярного эффекта для ионов N_2^+ при бомбардировке Si, предварительно облученного ионами аргона. В [7] уже высказывалось предположение, что необходимым условием для молекулярного эффекта на легких ионах является подготовленность кристалла к структурному фазовому переходу. Здесь этому предположению получено прямое подтверждение (см. рис. 2).

Заключение

Сформулированы требования, обеспечивающие эквивалентность облучения сравнительно легкими ($M \leq 20$ а.е.м.) атомарными и молекулярными ионами. Экспериментально исследовано накопление структурных дефектов в Si при имплантации ионов N_1^+ и N_2^+ в эквивалентных условиях при $T = 300$ К. Установлено, что при низких уровнях повреждения кристаллической решетки, когда относительная концентрация дефектов меньше 15%, в эквивалентных условиях ион N_2^+ создает столько же дефектов сколько два иона N_1^+ . При $n_d > 0.15$ эффективность повреждения Si ионами возрастает: на участке крутого подъема зависимости $n_d(\Phi)$ ион N_2^+ создает примерно в 6 раз больше дефектов, чем ион N_1^+ . Доза аморфизации Φ_a , выраженная в атом/см², при имплантации ионов N_2^+ в 1.5 раза меньше, чем для N_1^+ . Эти особенности воздействия молекулярных ионов можно рассматривать как результат фазового перехода, происходящего в сильно нарушенной, но еще кристаллической матрице полупроводника.

Авторы признательны А.Г. Кирееву и М.В. Карасевой за помощь в проведении некоторых измерений, А.Б. Фадееву за облучение образцов, В.С. Белякову и А.И. Титову за проявленный интерес к исследованиям и полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] J.A. Davies. In: *Ion Implantation and Beam Processing*, ed. by J.S. Williams and J.M. Poate (Academic Press, 1984).
- [2] A.I. Titov, C.E. Christodoulides, G. Carter, M.J. Nobes. *Rad. Eff.*, **41**, 109 (1979).
- [3] J.A. Davies, G. Foti, L.M. Home, J.M. Mitchell, K.B. Winterbon. *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 1441 (1975).
- [4] G. Foti, G. Vitali, J.A. Davies. *Rad. Eff.*, **32**, 187 (1977).
- [5] D.A. Thompson, R.S. Walker. *NIM*, **132**, 281 (1976).
- [6] D.W. Stevanovic, N.P. Tognetti, G. Carter, C.E. Christodoulides, A.M. Ibrahim, D.A. Thompson. *Rad. Eff.*, **71**, 91 (1983).
- [7] И.А. Аброян, Л.М. Никулина. *ФТП*, **30**, 1893 (1995).
- [8] A. Grob, J.J. Grob, A. Golanski. *NIM*, **B19/20**, 55 (1987).
- [9] Li Xiagin, Lin Chenglu, Yang Gengin, Zhou Zuyao, Zou Shichang. *NIM*, **B55**, 589 (1991).
- [10] E. Kotai, N.Q. Khanh, J. Gylai. In: *Ion Beam Modification of Materials*, ed by J.S. Williams, R.G. Elliman and M.C. Ridgway (Academic Press, 1996) p. 823.
- [11] И.А. Аброян. Изв. РАН. Сер. физ., **60**, № 7, 62 (1996).
- [12] И.А. Аброян, А.И. Титов. В сб.: *Труды 2-го Советско-американского семинара по ионной имплантации* (Новосибирск, ИФП СО АН СССР, 1979) с. 335.
- [13] И.А. Аброян, А.И. Титов. В сб.: *Ионная имплантация в полупроводниках и других материалах. Материалы 7-й Международной конференции*, Вильнюс, 25–28 сентября 1983 г. (Вильнюс, 1985) с. 128.
- [14] И.А. Аброян, Л.М. Никулина, А.И. Титов. *ФТП*, **19**, 1030 (1985).
- [15] M. Döbeli, F. Ames, R.M. Ender, M. Suter, H.A. Synal, D. Vetterli. *NIM*, **B106**, 43 (1995).
- [16] А.И. Титов. Автореф. докт. дис. (Л., ЛПИ, 1989).
- [17] A.I. Titov, G. Carter. *NIM*, **B119**, 491 (1996).
- [18] D.A. Thompson, P.S. Walker. *Rad. Eff.*, **37**, 113 (1978).

Редактор Т.А. Полянская

Molecular effect during light ion implantation in semiconductors

I.A. Abroyan, L.M. Nikulina

State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Fax: (812)5527338

E-mail: abroyan@aphs.hop.stu.neva.ru