

02;05;11;12

Нелинейные энергоселективные наномасштабные модификации материалов и динамика в металлах и полупроводниках

© З. Марка, К. Паркс Чейни, В. Ванг, Г. Люпке, Дж. Гиллиган, Я. Яо, Н.Х. Толк

Отделение физики и астрономии, университет Вандербилта,
TN-37235 Нэшвилл, США

(Поступило в Редакцию 14 января 1999 г.)

Представлены исследования нелинейных, селективных по энергии материальных взаимодействий, локализованных на поверхностях, гетерограницах, примесях и дефектах в твердом теле. В частности, обсуждаются новый эффект молекулярного взаимодействия, связанный с передачей энергии поверхности посредством низкоэнергетических соударений, новая безконтактная нелинейная оптическая методика исследования электронной и дырочной динамики на гетерогранице и новый подход, использующий лазер на свободных электронах, развитый в университете Вандербилта, для активации пассивированных водородом легирующих примесей в кремнии. В каждом случае уникальные характеристики пучков частиц и фотонов, оптимизированных для технологии, были использованы для расширения диапазона применений новых энергоселективных методик при решении фундаментальных и прикладных проблем.

Введение

Исследования динамических процессов на поверхности, гетерограницах и в объеме значительно продвинулись в конце второго тысячелетия за счет появления новых и технологически более совершенных наноразмерных зондов и технологий обработки материалов. Эти исследования нередко приводят к новым физическим открытиям и полезным применениям. В частности, в данной работе сообщается о результатах исследований, которые расширяют область измерения эффективности распыления в сторону очень низких, пороговых энергий и дают новую информацию о процессах нелинейного переноса энергии от молекулярных и атомарных ионов к поверхности. Показано также, что неразрушающая методика генерации второй оптической гармоники является важным средством исследования гетерограницы Si/SiO₂,

дающим новую информацию о динамике электронов и дырок на гетерогранице. И наконец, интенсивное перестраиваемое инфракрасное излучение, получаемое при помощи лазера на свободных электронах В.М. Кека (ЛСЭК) в университете Вандербилта, было использовано для селективного (по длине волны) возбуждения колебательных мод, локализованных на конкретных примесях и дефектах. Данный метод представляет собой принципиально новый подход к резонансной наноразмерной модификации материалов, что важно как с теоретической, так и прикладной точек зрения.

Новый эффект молекулярного взаимодействия, проявляющийся в эффективности распыления вблизи пороговых энергий

Измерения эффективности распыления обеспечивают прекрасные возможности изучения взаимодействий первичных частиц с поверхностью в случае, например, эпитаксиального роста или травления. Недавно мы наблюдали новый молекулярный эффект, дающий более глубокое понимание процессов переноса энергии на поверхность при низкой кинетической энергии первичных частиц [1]. При сравнении эффективности распыления в расчете на падающий атом для молекулярных первичных частиц низкой энергии (таких как N₂⁺, O₂⁺) относительно соответствующих атомарных первичных частиц (N⁺, O⁺) было обнаружено, что при энергиях ниже характерной начальной энергии молекулярных первичных частиц эффективность распыления на падающий атом значительно увеличивается для поступающих молекулярных ионов. Рис. 1 показывает эффективность распыления в расчете на один атом для ионов N₂⁺ и N⁺. Все эксперименты были выполнены в камере сверхвысокого вакуума, величина эффективности распыления была по-

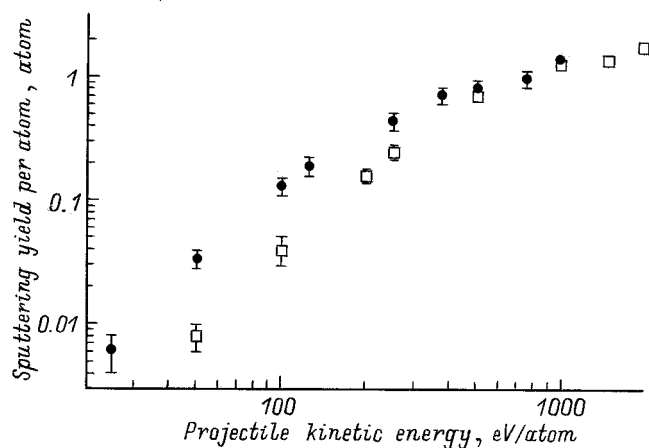


Рис. 1. Эффективность распыления в расчете на один атом для ионов N⁺ (□) и N₂⁺ (●) на мишени из поликристаллического золота в зависимости от кинетической энергии первичных частиц.

лучена при одновременном измерении числа падающих ионов (по величине тока на сетке с прозрачностью 80%) и изменения массы образца из поликристаллического золота (используя кварцевые макровесы) [2]. На рис. 1 показано, что эффективность распыления для N_2^+ значительно возрастает при низких кинетических энергиях приблизительно в 4 раза при кинетической энергии первичных частиц 50 eV. Мы объясняем это увеличение большим количеством переносимой энергии молекулярными первичными частицами в расчете на один атом по сравнению с атомарными первичными частицами. Предполагая полностью неупругое столкновение, легко показать, что максимум переносимой к мишени энергии значительно больше для молекул с массой $2m$, чем для двух атомов с массой m каждый (эта величина составляет 1.76 в случае молекул азота и мишени из золота). Вышесказанное справедливо только при очень малых кинетических энергиях первичных частиц, когда молекулы обладают достаточным временем для взаимодействия с поверхностью. В течение этого столкновительного времени взаимодействия молекулы могут испытать несколько колебаний, в то время как при высокой кинетической энергии первичных частиц время столкновения становится настолько малым по сравнению с периодом колебаний, что молекула взаимодействует с поверхностью, как если бы она состояла из двух отдельных атомов. Следовательно, этот новый молекулярный эффект проявляется только при определенной пороговой кинетической энергии, соответствующей случаю, когда становятся сравнимы время столкновения и период колебания. Для N_2 (мы предполагаем, что ионы нейтрализуются перед их ударом с поверхностью) рассчитанные период колебаний и время столкновения становятся равны при кинетической энергии 224 eV, что находится в разумном согласии с экспериментально наблюдаемой величиной ~ 300 eV. Соотношение этих двух параметров объясняет, почему мишень "чувствует" молекулярную природу двуатомной низкоэнергетичной первичной частицы, в то время как при ее высокой энергии поверхность взаимодействует с молекулой, как будто она состоит из двух отдельных атомов. На важность соотношения между величиной времени столкновения и периодом колебаний ранее было указано Ландау и Теллером при объяснении механизмов переноса энергии при молекулярных столкновениях в газовой фазе [3], однако в данной работе это соотношение впервые использовано для объяснения процессов низко энергетичного молекулярного распыления.

Динамика носителей на гетерогранице сверхтонкого слоя окисла с кремнием

Физические характеристики гетерограницы Si/SiO₂ сыграли важнейшую роль в процессе установления доминирования кремния в технологии полупроводниковых материалов. По мере того как размеры МОП приборов про-

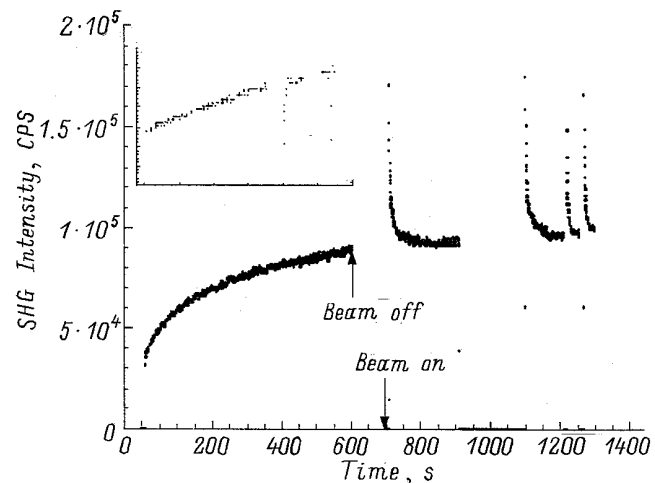


Рис. 2. Изменение во времени сигнала ГВОГ от термического окисного слоя толщиной 40 Å, выращенного на Si(001) подложке *p*-типа. На вставке показан сигнал ГВОГ после стравливания окисного слоя до толщины 10 Å.

должают уменьшаться, увеличивается важность понимания влияния тонкого слоя окисла на динамику носителей на захороненной гетерогранице, что может привести, например, к пробоям и инъекции горячих носителей. Недавно разработанный бесконтактный метод исследования динамических процессов на Si/SiO₂ гетерогранице основан на контроле сигнала генерации второй оптической гармоники (ГВОГ). Данная методика позволяет "прощупывать" электрическое поле (или распределение заряда) на захороненной гетерогранице. Все эксперименты были выполнены при использовании Ti-сапфирового лазера с длительностью импульса 150 fs, длина волны изменялась в диапазоне от 7100 до 9100 Å, средняя мощность составляла порядка 300 W при частоте повторения 80 МГц. Луч был сфокусирован в пятно диаметром около 10 μm на образце и отраженный сигнал ГВОГ измерялся с временным разрешением 0.5 s фотоумножителем и счетчиком фотонов.

Для всех исследованных образцов с термическим окислом в течение первых нескольких сотен секунд облучения наблюдалось резкое возрастание ГВОГ сигнала с его дальнейшим постепенным насыщением. Это согласуется с результатами наблюдений других групп [4–6], однако наши результаты (рис. 2) демонстрируют также новое явление: заметное возрастание ГВОГ сигнала после блокировки возбуждающего луча ($\lambda = 7900$ Å, максимальная интенсивность 10 GW/cm²) в течение нескольких секунд и его последующего разблокирования. После разблокирования лазерного излучения сигнал ГВОГ быстро уменьшался до своего уровня насыщения. Данная особенность наблюдалась для всех окисных слоев с толщиной более 40 Å и при энергии фотона, превышающей пороговое значение 1.57 eV [7]. Вставка на рис. 2 показывает отклик сигнала ГВОГ для тонкого

оксидного слоя (порядка 10 \AA), который не показывает увеличение поля, связанного с блокировкой луча. Фактически в этом случае поле на гетерогранице значительно уменьшено.

Данный эффект не может быть объяснен многофотонным возбуждением только электронов в зоне проводимости SiO_2 (как предположено для начального увеличения сигнала ГВОГ) [4–5]. Мы постулируем, что дырки также играют важную роль в динамике разделения зарядов [7]. В соответствии с многочисленными исследованиями других групп разрыв зон для оксида составляет от 4.35 до 4.9 eV [8,9]. Учитывая, что запрещенная зона кремния составляет 1.1 eV и запрещенная зона SiO_2 составляет приблизительно 9 eV при комнатной температуре, а также что возбуждающий луч должен иметь энергию фотона более 1.52 eV, мы заключаем, что для создания дырок в валентной зоне оксида требуется 4 фотона (6.08 eV), в то время как для возбуждения электронов из валентной зоны кремния в зону проводимости оксида необходимо три фотона с энергией, превышающей 1.36 eV (4.1 eV). Так как вероятность перехода значительно больше для трехфотонного процесса по сравнению с четырехфотонным, то фотоинжекция горячих электронов вызывает начальное возрастание сигнала ГВОГ, хотя также существуют и дырки, возбужденные в оксидный слой. Так как электроны обладают нормальной подвижностью около $0.002 \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [10], то они очень быстро уходят из оксидного слоя (в пределах нескольких пикосекунд) или в кремний, или на внешнюю поверхность оксида. В противоположность этому дырки обладают очень низкой подвижностью — порядка $10^{-10} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [10]. Следовательно, дырки, проходящие через гетерограницу в оксид, будут оставаться вблизи нее. Для образцов с толщиной оксидного слоя более 30 \AA при выключенном луче дырки вблизи или на гетерогранице могут легко переходить обратно в кремний, в то время как большинство электронов, захваченных на поверхности, так и остается. Различное поведение дырок и электронов приводит к увеличенному разделению заряда, что и является причиной увеличения поля в темноте в ГВОГ сигнале. При следующем включении луча горячие дырки будут двигаться через гетерограницу в оксид, в то время как инжекция электронов сильно затруднена сильным полем пространственного заряда, создаваемым электронами, захваченными на внешней поверхности SiO_2 . Следовательно, преимущественно дырки будут двигаться в оксид, приводя к уменьшению ГВОГ сигнала. При более тонких слоях оксида возможно туннелирование электронов (как и дырок) обратно в кремний. В результате не наблюдается увеличение поля, связанное с выключением луча. Этот новый эффект увеличения поля при выключении луча, сильно зависящий от толщины оксида и энергии фотона, приводит к более глубокому пониманию роли захвата, генерации из ловушек и релаксации дырок на Si/SiO_2 гетерогранице, что очень важно при создании нового поколения микроэлектронных приборов.

Селективные по длине волны модификации α : Si–H–P комплекса

Лазер на свободных электронах В.М. Кека в университете Вандербильта является мощным и уникальным инструментом для проведения исследований полупроводниковых материалов. В частности, он может быть использован для тестирования возможности селективных по длине волны модификаций материалов. В этой работе мы показываем его возможности в депассивации легирующих примесей в гидрогенизированных полупроводниковых материалах. ЛСЭЖ производит макроимпульсы с номинальной длительностью $4 \mu\text{s}$ и энергией от 20 до 60 J при частоте повторения импульсов до 30 Hz; каждый макроимпульс состоит из приблизительно 10^4 макроимпульсов продолжительностью 1 ps, разделенных интервалами в 350 ps. Длина волны ЛКЭС может непрерывно изменяться в диапазоне $2.0\text{--}9.5 \mu\text{m}$; этот диапазон, обычно увеличенный за счет умножения частоты или использования высших гармоник, охватывает энергии запрещенных зон большинства технологически важных полупроводников. Высокая средняя мощность и сложная временная структура импульсов ЛКЭС используются при проведении различных спектроскопических исследований полупроводниковых материалов и при модификации материалов. Предварительные работы с ЛСЭЖ уже продемонстрировали возможности проведения структурно-селективных модификаций материалов [11–16]. Высокая энергия импульса в ЛСЭЖ создает возможность поглощения энергии на конкретных связях, приводя к локализованным модификациям материалов. Это процессы сильно зависят от времени жизни в возбужденных состояниях. Собственное время жизни, стимулированное время жизни и атомная конфигурация определяют энергию поглощения и пригодность интенсивного ИК излучения для нетермической, селективной по длине волны модификации материала.

Водород играет ключевую роль в аморфном кремнии, пассивируя оборванные связи для устранения дефектов. Однако он также изменяет легирующие свойства α -Si–H, связывая легирующие примеси и уменьшая проводимость. Легирующая примесь пассивируется путем образования комплекса с атомом кремния и атомом водорода, как показано на рис. 3. Этот комплекс в колебательных спектрах поглощения виден при 1555 cm^{-1} для фосфорной примеси и при 1875 cm^{-1} для примеси бора [17].

Мы исследовали возможность применения интенсивного излучения ЛСЭЖ для селективной активации легирующих примесей в α -Si–H. Посредством резонансного возбуждения водородного легирующего комплекса возможно удалить из него водород, при этом оставляя водород в местах оборванных связей. На рис. 3 показаны колебательные спектры поглощения для легированной фосфором пленки α -Si–H до и после облучения ЛСЭ при 1555 cm^{-1} , что соответствует колебательной моде комплекса Si–H–P. Хорошо видно, что после облучения

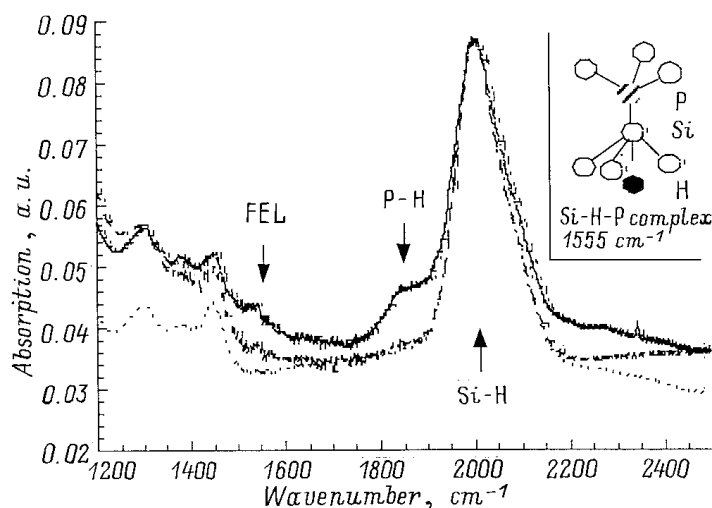


Рис. 3. Сравнение колебательных спектров поглощения до (сплошная кривая) и после облучения ЛСЭ (пунктирная и штриховая кривые) при 1555 cm^{-1} . На вставке схематически показана пассивация доноров и акцепторов в n -типе α -Si-H.

ЛСЭ плечо с низкоэнергетичной стороны сильной линии поглощения при 2000 cm^{-1} заметно уменьшается. Сравняя спектры колебательного поглощения для образцов α -Si-H с различной концентрацией легирующей примеси, находим, что интенсивность этого плеча коррелирует с концентрацией легирующей примеси, и приписываем этот резонанс P-H колебательной моде. Предварительные электрические измерения показали увеличение приблизительно на два порядка поверхностной проводимости в пленках α -Si-H, легированных фосфором, что является дальнейшим доказательством связи этой моды с H-пассивированными донорами. Дополнительно следует отметить, что ЛСЭ излучение не оказывает влияния на интенсивность Si-H пика при 2000 cm^{-1} . Эти результаты подтверждают, что мы смогли селективно активировать легирующие примеси без удаления водорода из разорванных связей Si-H.

Заключение

Мы представили три новых фундаментальных селективных по энергии нелинейных эффекта: взаимодействие ионов с поверхностью, динамику носителей на гетерогранице Si/SiO₂, и структурно-селективное изменение материала. Мы обнаружили, что перенос энергии заметно больше для молекулярных ионов по сравнению с атомарными ионами. Полученные результаты могут найти применение в процессах роста, например, при молекулярно-пучковой эпитаксии. Генерация второй оптической гармоники, примененная для исследования Si/SiO₂ гетерограницы, привела к более глубокому пониманию в наномасштабе динамики связанных электронов и дырок, включая процессы захвата и генерации в сверхтонком слое оксида. И наконец, нам удалось произвести селек-

тивную активацию легирующих примесей, что привело к увеличению проводимости на два порядка по величине без удаления водорода из оборванных связей. Эта работа представляет принципиально новый селективный по энергии и месту подход, что в перспективе приведет к изменению парадигмы в технологии наноразмерных модификаций материалов.

Работа была поддержана Office of Naval research, грант № 00014-94-11023 и 00014-94-10995.

Авторы благодарны сотрудникам ЛСЭК центра за их неустанные усилия и поддержку. G. Lüpke также признателен за финансовую поддержку фонду Александра фон Гумбольдта.

Список литературы

- [1] Yao Y., Hargitai Z., Albert M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1998. 81. 550.
- [2] Yao Y., Ph D. Dissertation. Vanderbilt University, 1997.
- [3] Landau L.D., Teller E. // Phys. Z. Sowjetunion. 1936. 10. 34.
- [4] Mihaychuk J.G., Bloch J., van Driel H.M. // Opt. Lett. 1995. 20. 2063.
- [5] Bloch J., Mihaychuk J.G., van Driel H.M. // Phys. Rev. Lett. 1996. 77. 920.
- [6] Shamir N., Mihaychuk J.G., van Driel H.M. J. Vac. Scie. Technol. A. 1997. 15. 2081.
- [7] Wang W., Lüpke G., Di Ventura M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1998. 81. 4224.
- [8] Alay J.L. and Hirose M. // Appl. Phys. Lett. 1997. 81. 1606.
- [9] Perfetti P., Quaresima C., Coluzza C. et al. // Phys. Rev. Lett. 1986. 57. 2065.
- [10] The Si-SiO₂ System, edited by P. Balk (Elsevier, Amsterdam, 1988). 1st ed.
- [11] Ueda A., McKinley J.T., Albridge R.G. et al. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1993. 285. 215.

- [12] *McKinley J.T., Albridge R.G., Barnes A.V. et al. // Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Rev. A. 1994. 341. 156.*
- [13] *McKinley J.T., Albridge R.G., Barnes A.U. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1994. 12. 2323.*
- [14] *Margaritondo G., Coluzza C., Staehli J.L. et al. // J. de Physique IV. Colloque C9. Supplement au J. de Physique III4. 1994.*
- [15] *Ueda A., Albridge R.G., Barnes A.V. et al. // Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B. 1995. 100. 427.*
- [16] *Talk N.H., Albridge R.G., Barnes A.V. et al. // Appl. Surf. Sci. 1996. 106. 205.*
- [17] *Bergman K., Stavola Michael, Pearton S.J. and Lopata J. // Phys. Rev. B. 1988. 37. 2770.*