

Особенности профилей распределения по глубине ионов металлов, имплантированных в диэлектрики при низких энергиях

© А.Л. Степанов, В.А. Жихарев*, И.Б. Хайбуллин*

Институт физики 1, Технический университет Аахена,
52056 Аахен, Германия

*Казанский физико-технический институт Российской академии наук,
Казань, Россия

E-mail: stepanov@physik.rwth-aachen.de

(Поступила в Редакцию 11 августа 2000 г.)

Моделирование профилей распределения ионов Cu^+ , Ag^+ и Au^+ при имплантации в аморфные диэлектрики SiO_2 , Al_2O_3 и сода-натриевое силикатное стекло проведено при помощи программы DYNA, алгоритм которой основан на эффектах парных столкновений внедряемых ионов с атомами подложки, приводящих к динамическому изменению фазового состава приповерхностного слоя облучаемого материала, а также с учетом явления поверхностного распыления. Рассмотрены случаи ионной имплантации дозами $\leq 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ при низких энергиях 30, 60 и 100 keV. Проведено сравнение полученных результатов по динамическому изменению профилей распределения концентрации имплантированных ионов в зависимости от дозы со стандартным статическим распределением, рассчитаным по TRIM-алгоритму.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (№ 99-02-17767).

Ионная имплантация (ИИ) как способ синтеза металлических наночастиц в объеме диэлектрической матрицы в настоящее время приобретает все большее практическое значение для получения композиционных материалов с нелинейно-оптическими [1,2] или магнитными [3–5] свойствами. Особый интерес для этих целей представляет ИИ при низких энергиях (10–100 keV) ионов благородных металлов в силикатные стекла для получения таких оптических композитов, которые могут быть легко интегрированы в кремниевую подложку с целью формирования комбинированных оптоэлектронных устройств [6]. Особенности оптических свойств стекол с металлическими наночастицами обуславливаются неоднородностями в распределении внедренных ионов металла по глубине образца при ИИ [1,7]. В качестве примера на рис. 1 приведен профиль распределения по глубине имплантированных с энергией 60 keV ионов серебра в приповерхностной области силикатного стекла, полученный из измерений методом резерфордовского обратного рассеяния [8]. Данный профиль заметно отличается от статистического гауссовского распределения имплантированных ионов по глубине, которое обычно получают при расчетах методом Монте-Карло, например, с помощью компьютерных программ TRIM (the Transport of Ions in Matter) или SRIM (The Stopping and Range of Ions in Solids) [9]. Ранее в [10] было высказано предположение, что одной из причин формирования несимметричных распределений имплантированных ионов металла является эффективное распыление облучаемой поверхности стеклянной подложки во время ИИ [11]. Чтобы учесть эффект поверхностного распыления, в [10] было предложено получать профиль распределения примесей по глубине при помощи стандартных расчетов TRIM спектров, из которых впоследствии требовалось исключать некую область, определяемую толщиной распыляемого слоя подложки.

Для иллюстрации такого подхода на рис. 2 приведены расчетные профили распределения ионов серебра при ИИ с энергиями 30, 60, 100 и 150 keV в подложку сода-натриевого силикатного стекла (СНСС). Используемые параметры толщины распыленного слоя стекла для различных энергий при дозе ИИ $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ были рассчитаны в [10]. Приведенные данные качественно показывают, что с уменьшением энергии ИИ фактор распыления становится определяющим в конечном распределении имплантированных ионов по глубине образца, которое перестает соответствовать симметричному гауссову профилю. Однако при данном подходе в TRIM-расчетах не принимается во внимание изменение фазового состава приповерхностного слоя облучаемой подложки вследствие внедрения ионов металла, и поэтому изменение глубины проникновения имплантированных ионов на различных этапах ИИ оказывается неучтенным.

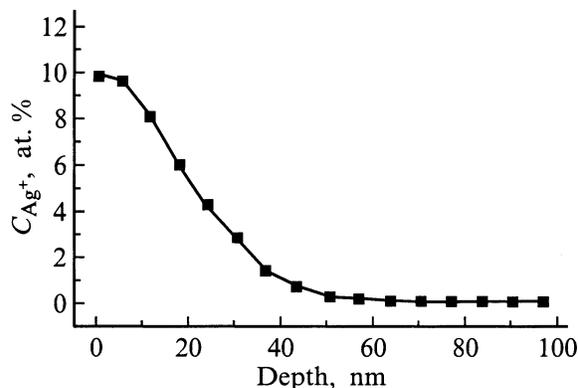


Рис. 1. Профиль распределения по глубине имплантированных в силикатное стекло ионов серебра, полученный из измерений методом резерфордовского обратного рассеяния. Энергия имплантации 60 keV, доза $7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ [8].

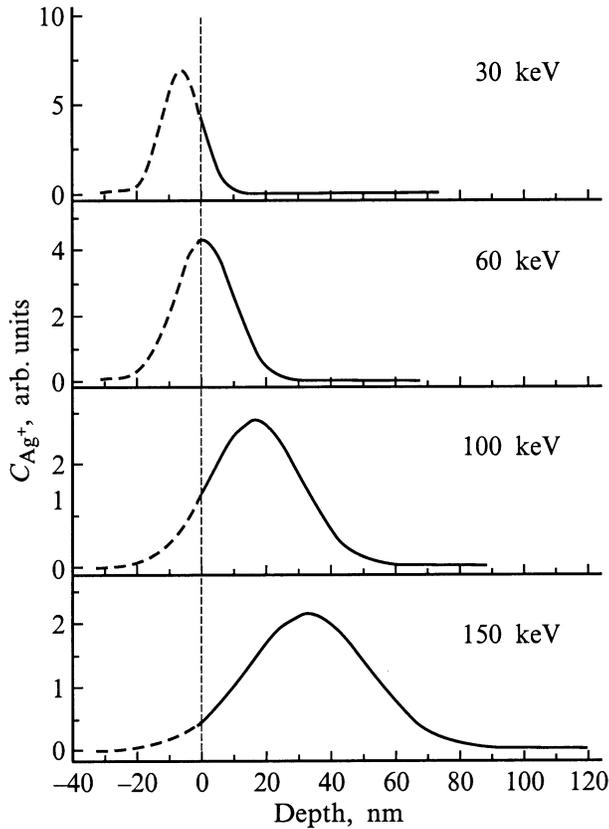


Рис. 2. Рассчитанные профили распределения по глубине имплантационных ионов Ag^+ для различных энергий при статическом учете эффекта распыления. Толщина распыленного приповерхностного слоя для дозы $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Вертикальная штриховая линия соответствует положению поверхности после распыления, а левая часть профиля указывает на распыленную долю ионов Ag^+ .

В настоящей работе предлагаются результаты нового моделирования с использованием компьютерной программы DYNA [12], основанной на эффектах парных столкновений имплантируемых ионов с атомами подложки, которые приводят к динамическому изменению фазового состава приповерхностного слоя облучаемой аморфной подложки, одновременно с учетом поверхностного распыления. Описание упругого рассеяния движущегося иона на атомах мишени проводится в этой программе на основе результатов работы [13]. Программа DYNA, уже показала хорошее согласие расчетных и экспериментальных профилей распределения примесей для случаев ИИ с энергиями $> 200 \text{ keV}$ в моноатомные металлические и полупроводниковые подложки [11,14]. В настоящей работе представлены результаты по моделированию профилей для более тяжелых ионов Cu^+ , Ag^+ и Au^+ , имплантированных с энергиями 30, 60 и 100 keV в аморфные многоатомные диэлектрики: SiO_2 , Al_2O_3 и CHCC .

Для того чтобы промоделировать динамическое изменение фазового состава приповерхностного слоя облу-

чаемого материала при каскадных парных столкновениях и перемешивании атомов, требуется изначально определить объемы и/или размеры атомов, принимающих участие в данных событиях [13]. Эти величины были определены нами из известных значений плотности соответствующих твердотельных материалов, а для кислорода — по межатомным расстояниям в рассматриваемых диэлектриках. Необходимые для программы DYNA коэффициенты распыления диэлектрических подложек при нормальном падении имплантированных ионов в зависимости от их энергии ИИ рассчитывались при помощи программы SRIM-2000 [9] с учетом параметров поверхностной энергии и энергии связей между атомами в аморфных структурах SiO_2 , Al_2O_3 и CHCC . При этом были использованы соответствующие данным материалам величины плотностей 2.25, 4.0 и 2.47 g/cm^3 . Результаты расчетов коэффициентов распыления приведены на рис. 3.

При DYNA-моделировании приповерхностная область облучаемого образца рассматривается как состоящая из набора тонких (в нашем случае $\sim 2 \text{ nm}$) плоскопараллельных слоев, содержащих определенное число атомов специфических элементов. Общая толщина многослойной модельной структуры превышает максимальную глубину пробега ионов в материале для соответствующих энергий ИИ. В ходе расчета профилей на каждом этапе, после внедрения некоей выбираемой дозой доли ионов, концентрация атомов в каждом отдельном слое переопределялась, и для последующих шагов ИИ мишень имела новый атомный состав. Изменение состава и концентрации атомов в отдельном слое рассчитывалось примерно для 25 каскадных столкновений каждого внедряемого иона с атомами подложки. Единичный шаг в дозовой зависимости, после которого пересчитывался композиционный состав мишени, составлял примерно $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ для всех рассматриваемых в нашем случае ситуаций.

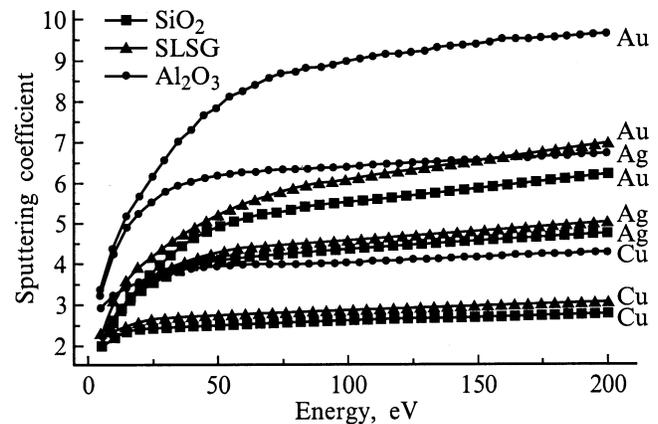


Рис. 3. Рассчитанные зависимости коэффициентов распыления диэлектриков SiO_2 , Al_2O_3 и CHCC (SLSC) от энергии при имплантации ионами Cu^+ , Ag^+ и Au^+ .

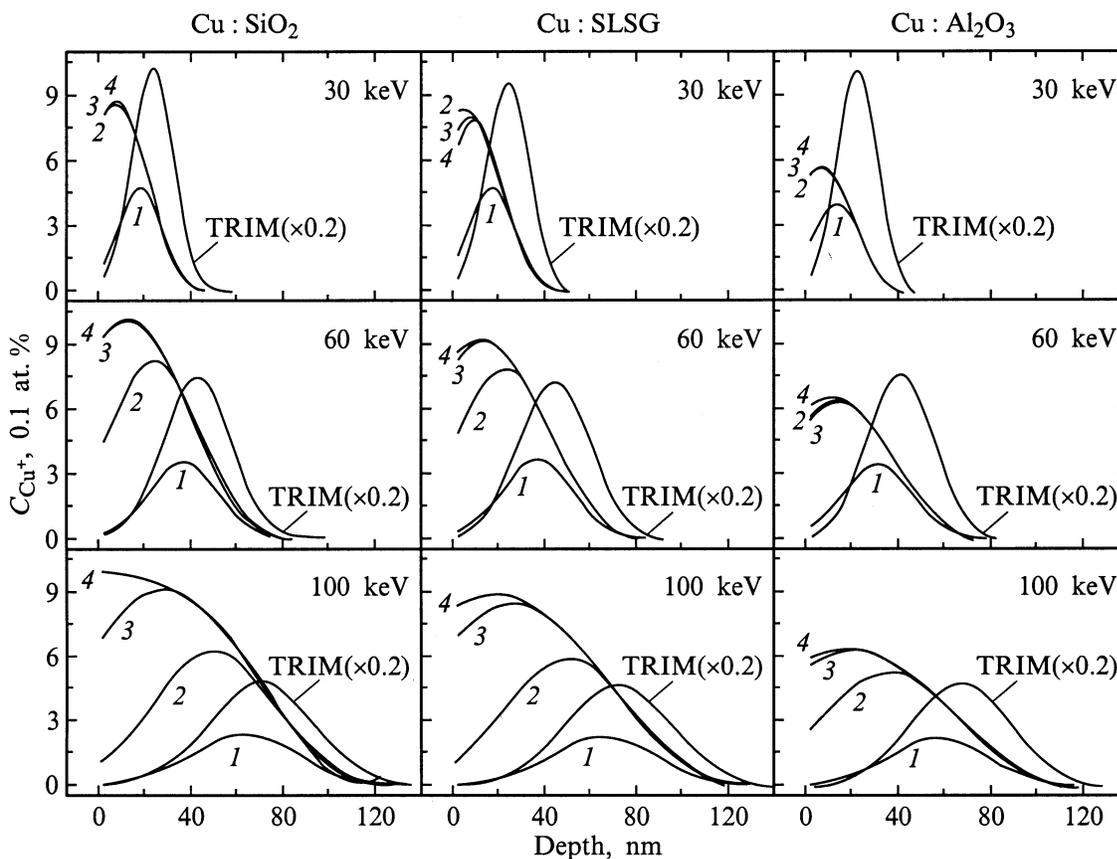


Рис. 4. Рассчитанные по программе DYNA профили распределения по глубине имплантированных ионов Cu^+ в аморфных диэлектриках SiO_2 , Al_2O_3 и CPCC (SLSG) для различных энергий и ионных доз, равных $0.1 \cdot 10^{16}$ (1), $0.3 \cdot 10^{16}$ (2), $0.6 \cdot 10^{16}$ (3) и $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (4), а также распределение концентрации ионов по глубине, полученное с помощью программы TRIM.

Результаты моделирования профилей распределения ионов Cu^+ , Ag^+ и Au^+ при ИИ в различные диэлектрические матрицы представлены на рис. 4–6. На этих же рисунках для сравнения приведены профили, рассчитанные с помощью программы TRIM. Как видно из приведенных данных, положение максимума концентрации для DYNA-профилей во всех случаях оказывается ближе к облучаемой поверхности образца, чем для TRIM-распределений, и форма DYNA-профилей становится асимметричной, когда доза превышает некую критическую величину. Например, для энергии ИИ 30 keV эта критическая величина оказывается между примерно $0.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ для тяжелых ионов Ag^+ и Au^+ и $0.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ для более легких ионов Cu^+ .

На рис. 4–6 особенно для случаев ИИ при более высоких энергиях (60 и 100 keV) прослеживается динамическое изменение профилей концентрации в зависимости от времени, т. е. от накопления имплантированных ионов в облучаемых материалах (кривые 1–4). В начальный момент ИИ (т. е. при малой дозе) DYNA-распределение имплантированных ионов совпадает с TRIM-профилем. При продолжительном облучении, т. е. накоплении дозы, ИИ приводит к распылению из приповерхностного слоя

образца как атомов мишени, так и некой доли внедренных примесных атомов. Более того, известно [15], что при высокодозовой ИИ начинают играть существенную роль конкурирующие процессы поверхностного распыления и трансформации атомного состава матрицы и ее плотности, изменяющие величину проекционного пробега и характер столкновений имплантируемых ионов с атомами мишени. Эти процессы особенно существенны при ИИ тяжелых ионов в матрицы, состоящие из более легких атомов, как это происходит в нашем случае. Результатом является смещение максимума распределения концентрации примеси по направлению к поверхности по сравнению с TRIM-профилями. В настоящий момент представляется сложным выделить доминирующее влияние одного из процессов, обуславливающих изменение формы профилей распределения концентрации, но, несомненно, они оба должны быть включены в моделирование профилей распределения. С другой стороны, можно представить ситуацию, когда для некоторых "равновесных" условий ИИ доля распыленных имплантированных ионов из приповерхностной области образца будет компенсироваться вновь внедряемыми ионами. Следствием должна стать стабилизация профиля на некоторой глу-

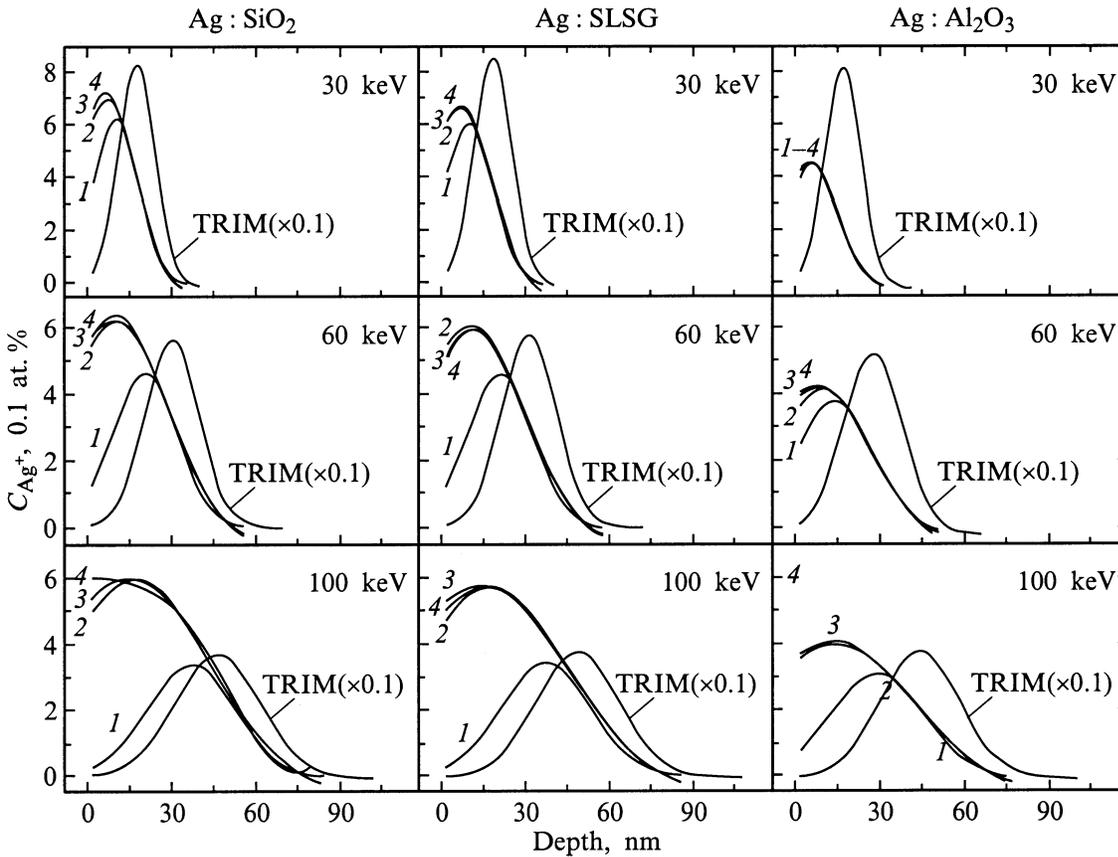


Рис. 5. Рассчитанные по программе DYNA профили распределения по глубине имплантированных ионов Ag^+ в аморфных диэлектриках SiO_2 , Al_2O_3 и CPCC (SLSG) для различных энергий и ионных доз, равных $0.1 \cdot 10^{16}$ (1), $0.3 \cdot 10^{16}$ (2), $0.6 \cdot 10^{16}$ (3) и $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (4), а также распределение концентрации ионов по глубине, полученное с помощью программы TRIM.

бине. В этом случае конкурирующие процессы определяются скоростью "поступления" ионов и величиной коэффициента распыления. В настоящем моделировании определение зависимостей профилей распределения от скорости поступления ионов не являлось предметом изучения, хотя программа DYNA позволяет варьировать данный параметр.

Еще одна интересная особенность, следующая из представленных на рис. 4–6 данных, заключается в том, что, несмотря на заметные различия в величинах плотности для SiO_2 и Al_2O_3 , глубина залегания профилей распределения имплантированных ионов в них оказывается практически одинаковой. Конечно, при этом имеется различие в абсолютной величине атомной концентрации для этих профилей, тем не менее их подобие наглядно иллюстрирует тот факт, что конкурирующие процессы и разброс параметров, их характеризующих (коэффициентов распыления, атомных масс и т.д.), могут приводить к самым неожиданным распределениям примесей и, в частности, к совпадению профилей для совершенно различных материалов.

Дополнительный пример того, как происходит изменение профилей распределения по глубине в зависимости от дозы, для случая имплантации ионов Cu^+ с энерги-

ей 40 keV в аморфную матрицу Al_2O_3 представлен на рис. 7. На трехмерном графике в пределах интервала доз $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ отчетливо видна динамика развития профиля от гауссова при низкой дозе до асимметричного со сдвигом максимума концентрации к поверхности. С достижением дозы $\approx 0.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ профиль распределения ионов по глубине стабилизируется и перестает изменяться при дальнейшем увеличении дозы.

Для всех приведенных в данной работе примеров моделирования при помощи программы DYNA расчет проводился для доз, не превышающих 10^{16} cm^{-2} , поскольку при более высоких дозах и используемых низких энергиях ИИ накапливаемая концентрация примесных ионов в приповерхностной области образца превышает предел растворимости металла в диэлектриках [1,2]. Это ведет к зарождению и росту металлических наночастиц, что немедленно изменяет фазовый состав облучаемого материала и сказывается на величинах пробега ионов и механизмах атомных столкновений. В этом случае подход, основанный на парных столкновениях атомов в однородной аморфной среде и реализованный в программе DYNA, становится неприменимым. Тем не менее распределение металлических наночастиц по глубине для случая высоких доз также может быть предска-

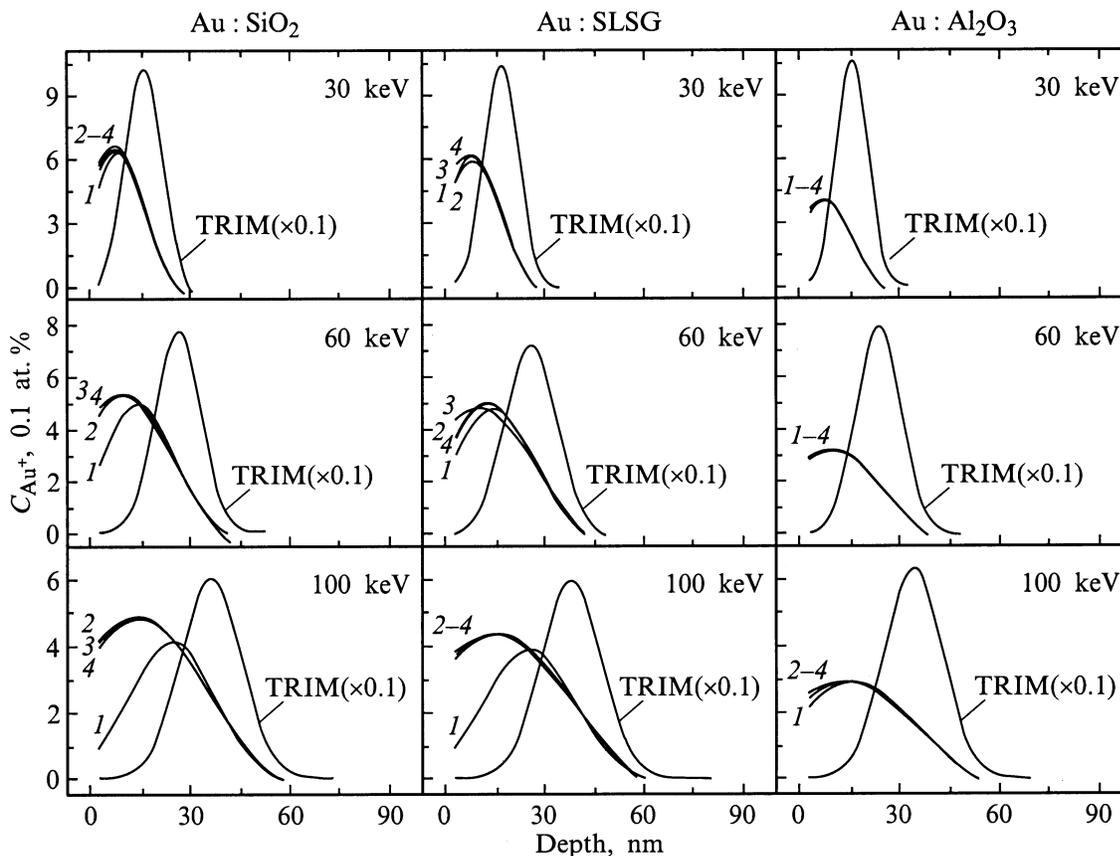


Рис. 6. Рассчитанные по программе DYNA профили распределения по глубине имплантированных ионов Au⁺ в аморфных диэлектриках SiO₂, Al₂O₃ и CPCC (SLSG) для различных энергий и ионных доз, равных 0.1 · 10¹⁶ (1), 0.3 · 10¹⁶ (2), 0.6 · 10¹⁶ (3) и 1 · 10¹⁶ см⁻² (4), а также распределение концентрации ионов по глубине, полученное с помощью программы TRIM.

зано на основе результатов расчетов, приведенных на рис. 4–7. Поскольку увеличение абсолютной концентрации имплантированных ионов металлов в профилях распределения по глубине и коэффициент распыления зависят от времени имплантации (или от накопления дозы), процессы зарождения и роста металлических наночастиц так же будут являться функцией времени. При этом очевидно, что размер образующихся металлических частиц, залегающих на различной глубине, оказывается "пропорциональным" фактору заполнения металла в диэлектрике на той же глубине, поскольку обе эти величины определяются профилем концентрации внедряемых ионов. Поэтому в соответствии с асимметричными профилями распределения ионов металла, полученными расчетом для ионных доз ~ 10¹⁶ см⁻² (рис. 4–7), можно заключить, что для случаев ИИ, превышающих данную дозу и приводящих к подобному профилю, более крупные синтезированные металлические наночастицы (и/или более высокие значения факторов заполнения) окажутся вблизи облучаемой поверхности, тогда как малые частицы будут простираяться в глубину образца. Данное предположение по распределению металлических наночастиц по размерам по глубине образца подтверждается электронно-микроскопическими наблюдениями

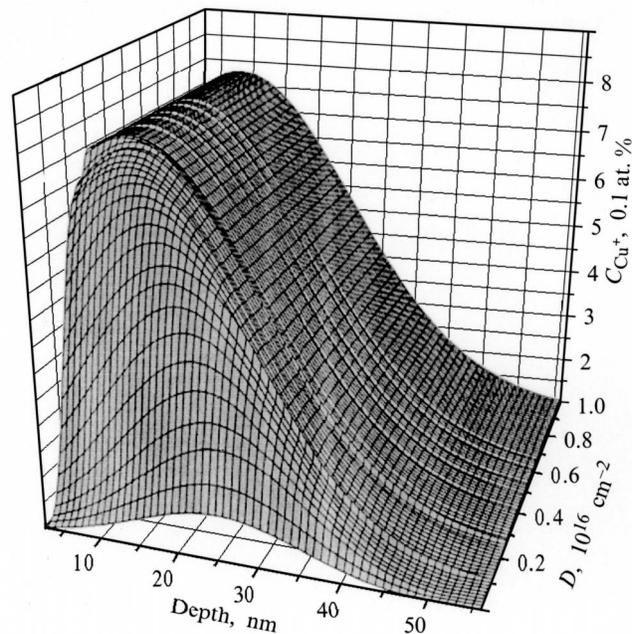


Рис. 7. Зависимость от дозы (D) профилей распределения по глубине, рассчитанных по программе DYNA, для ионов Cu⁺, имплантированных с энергией 40 keV, в аморфный Al₂O₃.

поперечных срезов [1,16] и исследованиями оптического отражения силикатных стекол, имплантированных ионами Ag^+ с энергией 60 keV и дозой $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ [7].

Модельные примеры, рассмотренные выше, являются некоторым упрощением по сравнению с реальными условиями имплантации. В частности, помимо указанных трудностей расчета для высоких доз имеются дополнительные конкурирующие процессы, оказывающие заметное влияние на перераспределение примесей. К ним можно отнести эффекты радиационной и термической стимулированной диффузии в имплантированных материалах, сегрегацию, влияние кристалличности реальных диэлектриков, связанные с этим процессы каналирования ионов и т.д. Тем не менее рассмотренный выше подход и использование программы DYNA позволяют моделировать профили распределения имплантируемой примеси по глубине, более близкие к экспериментальным по сравнению с расчетами по стандартной TRIM-программе.

Таким образом, продемонстрирована возможность эффективно учитывать в теоретических расчетах процессы модификации атомного состава облучаемой мишени и распыления поверхности, что особенно важно при низких энергиях имплантации и внедрении тяжелых ионов в матрицу, состоящую из более легких химических элементов, а также получать корректные представления об изменении композиции имплантированного слоя.

Один из авторов (А.Л.С.) благодарит Научный фонд имени Александра Гумбольдта (Германия) за финансовую поддержку его пребывания в Институте физики 1 Технического университета Аахена (Германия) и Российский фонд фундаментальных исследований (№ 99-02-17767), а также выражает признательность Д. Хале, П. Таунсенду из Университета Суссекса (Англия) и В.Н. Попку из Белорусского государственного университета за полезные дискуссии при обсуждении ряда результатов.

Список литературы

- [1] P.D. Townsend, P.J. Chandler, L. Zhang. Optical effects of ion implantation. University Press, Cambridge (1994). 157 p.
- [2] А.Л. Степанов, И.Б. Хайбуллин, П. Таунсенд, Д. Холле, А.А. Бухараев. Патент РФ № 99106057/28 (006367) (1999).
- [3] С.Н. Абдуллин, А.Л. Степанов, Р.И. Хайбуллин, В.Ф. Валеев, Ю.Н. Осин, И.Б. Хайбуллин. ФТТ **38**, 8, 2574 (1996).
- [4] С.Н. Абдуллин, А.Л. Степанов, Р.И. Хайбуллин, И.Б. Хайбуллин. Патент РФ № 2096835 (1996).
- [5] I. Sakamoto, S. Honda, H. Tanoue, N. Hayashi, H. Yamane. Nucl. Instr. Meth. **B148**, 1039 (1999).
- [6] А.А. Бухарев, А.В. Казаков, Р.В. Манапов, И.Б. Хайбуллин. ФТТ **33**, 4, 1018 (1991).
- [7] А.Л. Степанов. Опт. и спектр. **89**, 3, 444 (2000).
- [8] A.L. Stepanov, D.E. Hole, P.D. Townsend. J. Non-Cryst. Sol. **244**, 275 (1999).
- [9] J.F. Ziegler, J.P. Biersak, U. Littmark. The Stopping and range of ions in solids. Pergamon, N.Y. (1996). 192 p.
- [10] D.E. Hole, A.L. Stepanov, P.D. Townsend. Nucl. Instr. Meth. **B148**, 1054 (1999).
- [11] П. Зигмунд. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Мир, М. (1984). 150 с.
- [12] В.М. Коноплев. Поверхность, 2, 207 (1986).
- [13] V.M. Konoplev. Rad. Eff. Lett. **87**, 207 (1986).
- [14] V.M. Konoplev, M. Vicanek, A. Gras-Marti. Nucl. Instr. Meth. **B67**, 574 (1992).
- [15] M. Nastasi, J.W. Mayer, J.K. Hirvonen. Ion-solid interactions: Fundamentals and applications. University Press Cambridge, (1996). 278 p.
- [16] Hideo Hosono Phys. Rev. Lett. **74**, 110 (1995).