

Накопление структурных нарушений при облучении кремния ионами PF_n^+ различных энергий

© К.В. Карабешкин[¶], П.А. Карасёв, А.И. Титов

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 17 июля 2012 г. Принята к печати 20 июля 2012 г.)

Экспериментально исследовано образование структурных нарушений в кремнии при его облучении атомарными и молекулярными ионами при комнатной температуре в широком диапазоне энергий. Во всех случаях вблизи поверхности проявляется сильный молекулярный эффект, обусловленный перекрытием каскадов смещений, создаваемых атомами, составлявшими молекулу. Теоретические оценки глубин, на которых могут играть роль различные нелинейные процессы, неплохо согласуются с экспериментальными данными. Расчеты также показали, что роль нелинейных энергетических пиков уменьшается с ростом энергии иона.

1. Введение

Накопление структурных нарушений в полупроводниках под действием ионного облучения интенсивно исследуется начиная с 60-х годов предыдущего столетия. Наиболее полно дефектообразование изучено в кремнии [1,2]. В частности, было установлено, что эффективность создания структурных нарушений существенно возрастает с увеличением плотности каскадов столкновений (см., например, [3–7] и ссылки в них), образующихся при внедрении ускоренного иона вокруг его траектории.

Это явление удобно изучать, используя в качестве бомбардирующих молекулярные или небольшие кластерные ионы, когда увеличение плотности смещений достигается из-за перекрытия отдельных каскадов, создаваемых атомами, составляющими подобный ион. Кроме того, исследования радиационного повреждения при имплантации молекулярных/кластерных ионов сами по себе весьма актуальны, поскольку подобные ионы используются для создания сверхмелких $p-n$ -переходов, модификации и анализа приповерхностных слоев (см., например, [8–10]). Эффект повышения уровня разупорядочения при имплантации молекулярных/кластерных ионов называют молекулярным эффектом (МЭ). Эффективность процесса γ — это отношение концентрации устойчивых дефектов, созданных молекулярными ионами, к концентрации, созданной атомарными ионами в одинаковых условиях бомбардировки. Другими словами, для корректного сравнения эффективности образования стабильных нарушений в этом случае единственным различием должен быть тот факт, что атомарные ионы внедряются в поверхность в случайно распределенных местах, в то время как атомы, составляющие молекулярный/кластерный ион, попадают на поверхность практически в одной точке. Все остальные условия облучения (полное число первично смещенных атомов, скорость их введения и распределение по глубине) должны быть одинаковыми [7].

Существуют две причины, приводящие к возникновению МЭ. Во-первых, это превышение количества генерируемых первичных дефектов в областях вокруг траекторий ионов над предсказываемым по модели бинарных столкновений, справедливой для малых плотностей смещений в каскаде [3,4]. Подобный эффект называется эффектом нелинейных энергетических пиков. Во-вторых, это повышение эффективности связывания первичных дефектов в устойчивые образования при увеличении плотности смещений из-за нелинейности процессов образования устойчивых нарушений и динамического отжига после термализации каскада [11].

Удобным инструментом исследования МЭ являются ускоренные ионы компонентов фторида фосфора PF_5 , так как он широко используется в современных технологических цепочках. Как показали наши предыдущие исследования, для ряда полупроводников (Si, SiC, GaN и ZnO), имплантируемых ионами PF_4^+ , имеет место МЭ. Однако его проявления и конкретные для каждого случая механизмы могут существенно различаться [7,12–14]. Все эти исследования проводились для единственного значения энергии бомбардирующих ионов, измеряемой в кэВ/а.е.м. В частности, в случае облучения кремния [7] она составляла 2.1 кэВ/а.е.м. Таким образом, рассмотрение процессов ионного повреждения малыми кластерными ионами и МЭ в достаточно широком диапазоне энергий представляет интерес.

В настоящей работе описаны первые результаты экспериментального исследования накопления устойчивых дефектов в кремнии при его облучении ионами P^+ и PF_4^+ в диапазоне энергий от 0.6 до 3.2 кэВ/а.е.м. при комнатной температуре.

2. Методика эксперимента

Пластины кремния, легированного бором, с ориентацией (100) облучались при комнатной температуре ионами P^+ и PF_4^+ с энергиями $E = 0.6, 1.3, 3.2$ кэВ/а.е.м. Имплантация проводилась под углом 7° по отношению к

[¶] E-mail: yanikolaus@yandex.ru

направлению [100] для подавления эффекта каналирования. Для корректного сравнения радиационного повреждения, создаваемого атомарными и кластерными ионами, постоянными поддерживались следующие параметры бомбардировки: энергия, приходящаяся на атомную единицу массы, доза в единицах DPA (displacements per atom) и плотность потока ионов в единицах DPA/с. Как показано в [7], в этом случае выполняются корректные условия определения эффективности МЭ, о которых говорилось во Введении. Значения DPA при данной дозе рассчитывались как полная концентрация вакансий решетки, созданных при бомбардировке ионами на глубине максимума упругих потерь энергии, отнесенная к атомной концентрации Si ($4.97 \cdot 10^{22}$ ат/см³). Таким образом, DPA есть среднее число смещений каждого атома решетки в области максимума упругих потерь энергии за все время облучения. DPA были получены с помощью программы TRIM (версия SRIM-2008.04) [15]. Для всех случаев имплантации в данной работе плотность потока ионов составляла $5.5 \cdot 10^{-4}$ DPA/с, диапазон доз варьировался от 0.29 до 1.3 DPA.

Степень нарушения кристаллической структуры определялась с помощью метода резерфордского обратного рассеяния в сочетании с каналированием (RBS/C) пучком ионов He^+ с энергией 0.7 МэВ, рассеивающимся в детектор под углом 103° по отношению к направлению падения для увеличения разрешения системы по глубине, что необходимо для исследования повреждения структуры в тонких приповерхностных слоях. Профили распределения относительной концентрации дефектов по глубине, нормированной на концентрацию атомов в мишени, рассчитывались из оригинальных спектров RBS/C по одному из общепринятых алгоритмов [16].

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены профили распределения дефектов по глубине после имплантации ионов P^+ и PF_4^+ с максимальной из использованных энергий (3.2 кэВ/а.е.м.) дозами 0.58 и 1.3 DPA. Символами одинаковой формы обозначены распределения, которым соответствуют одинаковые дозы в единицах DPA; реальные дозы указаны на рисунке.

Как видно из рис. 1, распределения разупорядочения при облучении Si ионами P^+ и PF_4^+ с одинаковыми дозами очень сильно различаются. В случае облучения атомарными ионами P^+ наблюдается бимодальное распределение дефектов. Помимо объемного максимума дефектов, лежащего на глубине максимума упругих потерь энергии (~ 95 нм), имеет место поверхностный пик дефектов, который соответствует поверхностному аморфному слою (см., например, в [17]). В целом распределение дефектов аналогично случаю облучения кремния ионами меньших и средних масс [18,19].

Иная картина накопления дефектов наблюдается при облучении кластерными ионами PF_4^+ . При малых дозах в приповерхностном слое обнаруживается существенное

увеличение количества дефектов по сравнению со случаем облучения атомарными ионами, т. е. имеет место МЭ. Можно полагать, что это также аморфный слой, а величина концентрации дефектов не доходит до единицы только из-за ограниченного разрешения метода RBS/C, использованного для измерений. С увеличением дозы уровень относительного повреждения у поверхности становится равным единице, а глубже зависимость концентрации повреждений спадает, накладываясь на выра-

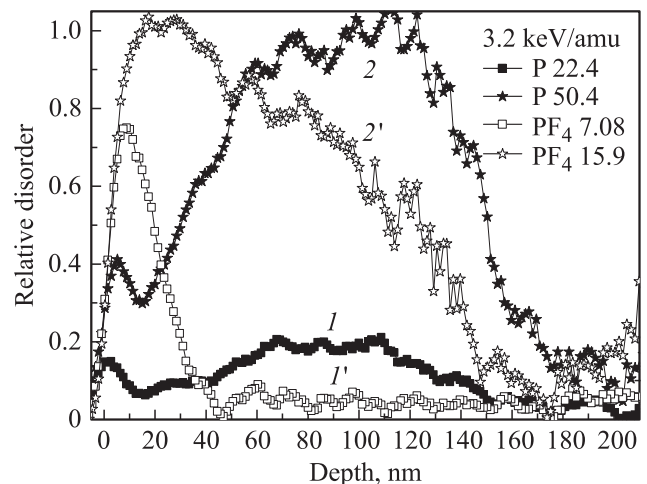


Рис. 1. Профили распределения по глубине относительной концентрации дефектов при имплантации в кремний ионов P^+ с энергией 100 кэВ, плотностью потока ионов $2.1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (1, 2) и ионов PF_4^+ с энергией 340 кэВ, плотностью потока ионов $6.7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (1', 2'). Нормированные дозы ионов: 0.58 DPA (1, 1') и 1.3 DPA (2, 2'); реальные дозы ионов (в единицах 10^{13} см^{-2}) указаны.

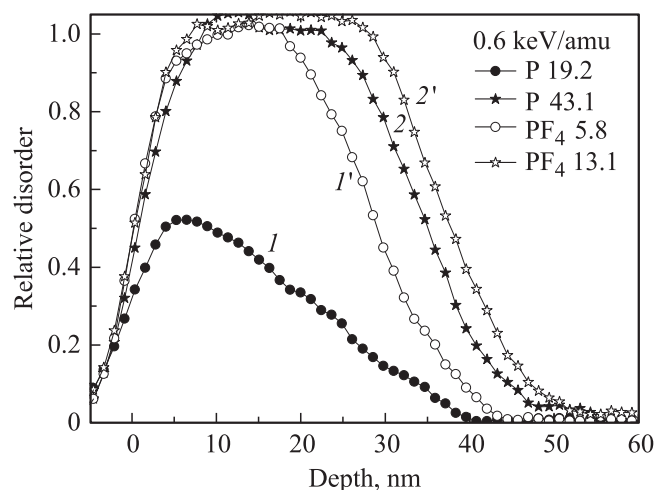


Рис. 2. Профили распределения относительной концентрации дефектов при имплантации в кремний ионов P^+ с энергией 20 кэВ и плотностью потока ионов $1.8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (1, 2) и ионов PF_4^+ с энергией 65 кэВ и плотностью потока ионов $5.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (1', 2'). Нормированные дозы ионов: 0.58 DPA (1, 1') и 1.3 DPA (2, 2'); реальные дозы ионов (в единицах 10^{13} см^{-2}) указаны.

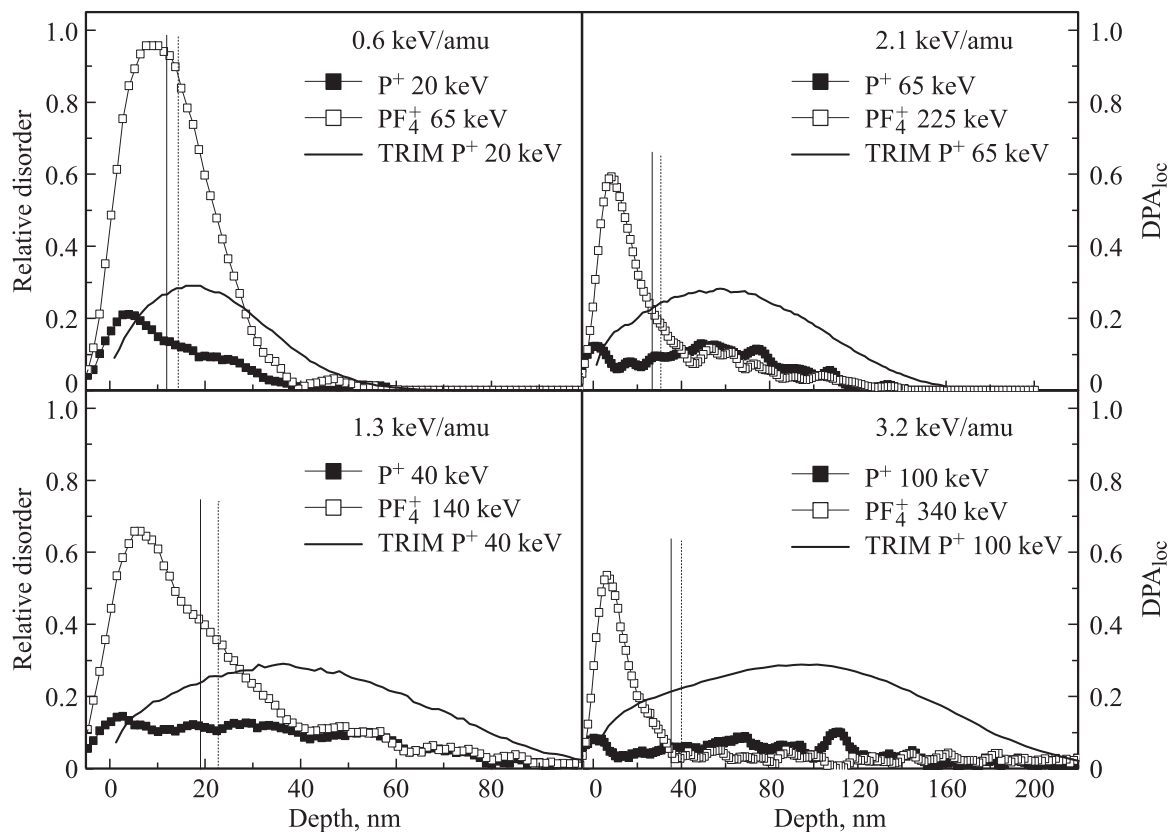


Рис. 3. Профили распределения по глубине относительной концентрации дефектов при имплантации в кремний ионов P^+ и PF_4^+ различных энергий. Нормированная доза 0.29 DPA. Сплошная линия — распределения созданных вакансий, рассчитанные в приближении бинарности столкновений с помощью TRIM [15].

тающий объемный пик дефектов. Скорость накопления устойчивых нарушений в глубине мишени оказывается ниже, чем при ее облучении атомарными ионами фосфора.

При уменьшении энергии характер накопления устойчивых нарушений заметно изменяется. На рис. 2 приведены профили распределения дефектов по глубине после имплантации ионов P^+ и PF_4^+ с минимальной из использованных энергий (0.6 кэВ/а.е.м.) теми же дозами 0.58 и 1.3 DPA. Наличие сильного МЭ при бомбардировке ионами и с этой энергией не вызывает сомнений, несмотря на то, что разрешение используемого метода по глубине в геометрии эксперимента вблизи поверхности, по нашим оценкам, составляло ~ 9 нм и детали меньшего размера не видны. Распределение дефектов после облучения малой дозой атомарных ионов P^+ является практически однодовым, медленно спадающим в глубь мишени. Их концентрация существенно ниже, чем после внедрения ионов PF_4^+ , при котором образуется аморфный слой толщиной ~ 30 нм. При большой дозе ионы обоих типов образуют сплошные аморфные слои, причем молекулярные ионы создают более толстый слой.

Таким образом, в этом случае накопление разупорядочения в основном проявляется как рост поверхностного

аморфного слоя, что должно быть, если ионами генерируются точечные дефекты вблизи поверхности. Действительно, при энергии 0.6 кэВ/а.е.м. максимум упругих потерь энергии ионом фосфора лежит на глубине 17 нм, а по данным работы [20] диффузионная длина первичных точечных дефектов составляет ~ 10 нм. Кроме того, из профиля для минимальной дозы ионов фосфора видно, что определенный вклад в накопление нарушений вносит ионное повреждение в объеме мишени. Заметим, что толщина аморфного слоя после облучения ионами PF_4^+ с дозой 1.3 DPA (~ 40 нм) практически соответствует диапазону глубин, в котором происходит генерация первичных дефектов (рис. 3).

Как известно, по мере приближения уровня относительного разупорядочения к единице скорость накопления дефектов уменьшается из-за эффекта насыщения. При анализе МЭ, чтобы избежать ошибок, связанных с этим эффектом, следует рассматривать случаи относительно слабых повреждений, т.е. малых доз. На рис. 3 приведены профили распределения дефектов для разных энергий при одинаковой небольшой дозе 0.29 DPA. Распределение дефектов для энергии 2.1 кэВ/а.е.м. взято из данных работы [7]. Также на рисунке представлены расчетные (TRIM) функции распределения смещений по глубине (DPA_{loc}). Они показывают относительную

концентрацию вакансий, созданных на единицу глубины после внедрения той же дозы ионов в приближении модели бинарных столкновений. Количество смещений в максимуме распределения вакансий для всех случаев одинаково и соответствует значению введенной ранее дозы в ДРА.

При увеличении энергии уровень разупорядочения, созданный ионами P^+ в объеме кристалла, становится выше уровня разупорядочения, созданного ионами PF_4^+ . Это становится понятным, если учесть, что на самом деле для корректного сравнения создаваемого повреждения необходимо одновременное облучение ионами P^+ и F^+ , дозами и потоками, соответствующими дозам и потокам компонентов иона PF_4^+ . Однако такой эксперимент невозможно осуществить на существующих имплантерах, из-за чего эффективность введения повреждений ионами PF_4^+ сравнивалась с разупорядочением, созданным ионами P^+ . При условиях, когда полное число и скорость введения смещений остаются постоянными, определяющим фактором в накоплении нарушений является плотность каскадов столкновений: чем плотнее каскад, тем эффективнее первичные дефекты могут связываться в устойчивые кластеры. Каскады ионов F^+ менее плотные, чем ионов P^+ . Поэтому, когда компоненты иона PF_4^+ расходятся на значительное расстояние и дефектообразование идет за счет связывания точечных дефектов из индивидуальных каскадов, ионы P^+ создают больше устойчивых дефектов. Напомним еще раз, что как для ионов P^+ , так и для PF_4^+ полное количество первичных дефектов, скорость их введения и распределения по глубине одинаковы в приближении парных столкновений для каждого значения энергии. Поэтому различия в накоплении устойчивых дефектов на всех вышеприведенных рисунках связаны только с различного рода нелинейностями, возникающими из-за повышения плотности каскадов смещений.

4. Обсуждение

Итак, молекулярный эффект наблюдается в приповерхностной области мишени при всех использованных энергиях. Как упоминалось во Введении, к появлению МЭ могут приводить, по отдельности или вместе, две причины: первая — это нелинейные процессы на этапе торможения иона и генерации первичных смещений (нелинейные энергетические пики), вторая — нелинейные процессы вторичного дефектообразования и отжига простейших точечных дефектов.

Для анализа вклада каждого из механизмов в МЭ мы выполнили моделирование усредненных индивидуальных каскадов столкновений по алгоритму, предложенному в [21]. В предположении о парности столкновений эта программа позволяет определить средний радиус каскада R_C и среднее расстояние его центра от оси влета иона L_C . Полученные данные позволили нам оценить глубины, до которых возможно перекрытие каскадов компонентов молекулярного иона, а также область, в

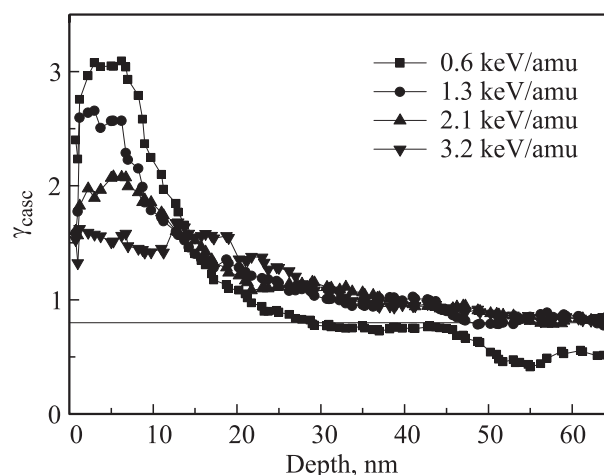


Рис. 4. Расчетные зависимости эффективности МЭ, обусловленного нелинейными энергетическими пиками в каскадах столкновений, для разных энергий при облучении кремния атомарными P^+ и кластерными ионами PF_4^+ .

пределах которой расстояние между каскадами достаточно для того, чтобы точечные дефекты могли эффективно взаимодействовать в результате их диффузии. Действительно, перекрытие каскадов, создаваемых компонентами молекулярного иона, может возникать до глубин X_C , при которых $R_C \geq L_C$. Таким образом, в диапазоне $[0-X_C]$ могут возникать энергетические пики (нелинейное повышение количества первичных дефектов). Далее, до глубины X_S , до которой выполняется условие $(R_C + L_D) \geq L_C$ (L_D — диффузионная длина первичных дефектов), будет иметь место взаимодействие между подвижными точечными дефектами, созданными в каскадах атомов, являющихся компонентами молекулы. Соответственно в диапазоне $[0-X_S]$ могут происходить нелинейные процессы вторичного дефектообразования. На рис. 3 соответствующие диапазоны глубин указаны сплошными (X_C) и пунктирными (X_S) линиями. Таким образом, мы оценили области перекрытия каскадов, где возможно возникновение нелинейных энергетических пиков, и области, где причиной МЭ будут являться процессы нелинейного вторичного дефектообразования.

В работах [22,23] предложен метод расчета вклада каскадных эффектов в эффективность МЭ (γ_{casc}). В качестве причины возникновения МЭ рассматривается спонтанный переход разупорядоченного микрообъема каскада в аморфное состояние при достижении в нем критической концентрации смещений [6]. Прочие возможные эффекты не принимаются во внимание. Величина γ_{casc} рассчитывалась как отношение количеств разупорядоченных микрообъемов, созданных молекулярными и атомарными ионами, при одинаковой дозе в ДРА. Основываясь на данном методе, мы оценили величину каскадных эффектов γ_{casc} в наших случаях (рис. 4). Видно, что она быстро спадает в глубь мишени, как и должно быть, поскольку перекрытие каскадов столкновений компонент молекулы возможно только на начальном этапе пробега

ионов. При моделировании мы, как и в эксперименте, сравнивали уровни разупорядочения, созданные ионами P^+ и ионами PF_4^+ , поддерживая одинаковым количество первичных смещений. Ионы фосфора создают более плотные каскады и больше вакансий, чем ионы фтора, поэтому с ростом глубины расчетная эффективность МЭ становится меньше единицы. При наибольшей использованной энергии ионов каскадная эффективность МЭ у поверхности оказывается ~ 1.5 . С уменьшением энергии роль нелинейных энергетических пиков растет и МЭ достигает 3 при $E = 0.6$ кэВ/а.е.м. Таким образом, роль нелинейных процессов внутри каскадов смещений должна увеличиваться с уменьшением энергии ионов, что соответствует существующим представлениям [3,4]. По предварительным оценкам, сделанным на основании экспериментальных данных, полученных для малых доз (здесь не приводятся), МЭ в результате внутрикаскадных нелинейных процессов для энергии 0.6 кэВ/а.е.м. составляет ~ 5 , что близко к значению, полученному по модели [22]. Некоторое различие может быть вызвано тем, что в наших расчетах учитывался только один из возможных механизмов возникновения нелинейности в каскадах.

Для количественных оценок вклада того или иного механизма МЭ требуется более детальный анализ полученных экспериментальных данных. В частности, оценку нелинейности образования первичных точечных дефектов можно провести на основании анализа динамики роста поверхностного аморфного слоя. Мы планируем выполнить это в последующих работах.

5. Заключение

Рассмотрены результаты экспериментальных исследований накопления структурных нарушений в кремнии при облучении ионами P^+ и PF_4^+ при комнатной температуре в широком диапазоне энергий. Характер накопления дефектов при облучении молекулярными ионами PF_4^+ значительно отличается от случая облучения атомарными ионами P^+ . В эквивалентных условиях облучения ионы PF_4^+ создают в приповерхностной области значительно больше нарушений в решетке, чем ионы P^+ , т.е. наблюдается молекулярный эффект. Теоретические оценки глубин, на которых возможно проявление различных механизмов возникновения МЭ, близки к экспериментально обнаруженным значениям. Роль нелинейных энергетических пиков уменьшается с ростом энергии иона.

Работа частично подкреплена грантом РФФИ № 13-08-00666.

Список литературы

- [1] Дж. Мейер, Л. Эрикссон, Дж. Дэвис. *Ионное легирование полупроводников* (М., Мир, 1973).
- [2] M. Nastasi, J.W. Mayer. *Ion Implantation and Synthesis of Materials* (Berlin–Heidelberg–N.Y., Springer, 2006).
- [3] D.A. Thompson. *Rad. Eff.*, **56**, 105 (1981).
- [4] J.A. Davies. In: *Ion Implantation and Beam Processing*, ed. by J.S. Williams, J.M. Poate (Sydney, Academic Press, 1984).
- [5] A.I. Titov, S.O. Kucheyev, V.S. Belyakov, A.Yu. Azarov. *J. Appl. Phys.*, **90**, 3867 (2001).
- [6] A.I. Titov, V.S. Belyakov, S.O. Kucheyev. *Nucl. Instrum. Meth. B*, **194**, 323 (2002).
- [7] А.Ю. Азаров, А.И. Титов. *ФТП*, **41**, 7 (2007).
- [8] *Ion Implantation: Science and Technology*, ed. by J.F. Ziegler (Ion Implantation Technology Co, 2010).
- [9] H.-J.L. Gossmann. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **26**, 267 (2008).
- [10] N. Winograd. *Anal. Chem.*, **77**, 143 (2005).
- [11] A.I. Titov, A.Yu. Azarov, L.M. Nikulina, S.O. Kucheyev. *Phys. Rev. B*, **73**, 064 111 (2006).
- [12] A.Yu. Azarov, A.I. Titov, P.A. Karaseov, A. Hallen. *Nucl. Instrum. Meth. B*, **267**, 1247 (2009).
- [13] S.O. Kucheyev, A.Yu. Azarov, A.I. Titov, P.A. Karaseov, T.M. Kuchumova. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 085 309 (2009).
- [14] A.Yu. Azarov, S.O. Kucheyev, A.I. Titov, P.A. Karaseov. *J. Appl. Phys.*, **102**, 0835 437 (2007).
- [15] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, M.D. Ziegler. *The stopping and range of ions in matter* (SRIM Company, 2008); <http://www.srim.org>
- [16] K. Schmid. *Rad. Eff.*, **17**, 201 (1973).
- [17] D.I. Tetelbaum, E.I. Zorin, A.I. Gerasimov, P.V. Pavlov. *Phys. Status Solidi A*, **12**, 679 (1972).
- [18] И.А. Абряян, Н.Ф. Зитта, В.В. Коньшев, А.И. Титов, А.В. Хлебалкин. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **40**, 1749 (1976).
- [19] A.I. Titov, G. Carter. *Nucl. Instrum. Meth. B*, **90**, 3867 (1996).
- [20] A.I. Titov, V.S. Belyakov, A.Yu. Azarov. *Nucl. Instrum. Meth. B*, **212**, 169 (2003).
- [21] П.А. Карасев, А.Ю. Азаров, А.И. Титов, С.О. Кучеев. *ФТП*, **43**, 721 (2009).
- [22] A.I. Titov, P.A. Karaseov, A.Yu. Azarov, S.O. Kucheyev. *Nucl. Instrum. and Meth. B*, **267**, 2701 (2009).
- [23] П.А. Карасев, Т.М. Кучумова. *Научно-технические ведомости СПбГПУ*, **77**, 29 (2009).

Редактор Л.В. Шаронова

Damage formation in Si under bombardment with different energies PF_4^+ ions

K.V. Karabeshkin, P.A. Karaseov, A.I. Titov

St. Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract Structural damage formation in Si irradiated by atomic (P^+) and molecular (PF_4^+) ions is experimentally studied in a wide energy range. Strong molecular effect, caused by overlapping of collision cascades created by atoms comprising a molecular ion, is revealed close to the sample surface in all cases considered. Theoretical assessments of possible nonlinear process depths have shown good agreement with experimental data. Calculations have also shown that the role of nonlinear energy spikes is decreased with increase of ion energy.