

УДК 621.315.592

Плотность каскадов смещений кластерного иона: методика расчета и влияние на образование структурных нарушений в ZnO и GaN

© П.А. Карасёв[†], А.Ю. Азаров, А.И. Титов, С.О. Кучеев*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия* Lawrence Livermore National Laboratory,
Livermore, California 94551, USA

(Получена 8 июля 2008 г. Принята к печати 6 октября 2008 г.)

Предложен метод статистического расчета параметров усредненного индивидуального каскада столкновений, создаваемого кластерным ионом, состоящим из небольшого числа атомов. Результаты расчета сопоставляются с экспериментальными данными по накоплению структурных нарушений в ZnO и GaN, облучаемых при комнатной температуре ионами PF_n ($n = 0, 2, 4$), с энергией 1.3 кэВ/а.е.м. Показано, что для ZnO плотность каскада смещений не оказывает влияния на концентрацию стабильных постимплантационных повреждений в районе объемного пика, но существенно влияет на нее в приповерхностной области. Для GaN с ростом плотности каскада смещений наблюдается как рост концентрации стабильных дефектов в области объемного максимума дефектов, так и увеличение толщины поверхностного аморфного слоя.

PACS: 61.80.Jh, 61.80.Az, 61.80.Lj, 61.82.Fk, 61.18.Bn, 78.20.Bh

1. Введение

Кластеры, т.е. скопления, состоящие по крайней мере из несколько атомов, вызывают большой интерес не только как новое состояние вещества, но и как инструмент, обладающий огромным потенциалом для модификации [1,2] и анализа [3] свойств материалов. В частности, кластерные пучки открывают новые возможности сверхгладкой полировки поверхности, формирования на поверхности очень качественных тонких пленок, имплантационного формирования сверхтонких переходов, нанотравления и т.д. В то же время бомбардировка поверхности быстрыми ионами всегда сопровождается образованием структурных нарушений в решетке. При попадании на поверхность кластера, состоящего из многих атомов, этот и так по природе своей не простой процесс дополнительно усложняется. Вызвано это тем, что как формирование каскада смещений (первичных точечных дефектов), так и их миграция и взаимодействие, особенно в многокомпонентных системах, — явления существенно неравновесные и комплексные. Несмотря на то что уже работают коммерческие установки, использующие пучки больших кластерных ионов [4], понимание механизмов дефектообразования в этом случае требует дополнительных исследований.

Изучение процессов дефектообразования необходимо для успешного применения ионных пучков в технологической обработке материалов. В то же время механизмы этих процессов и степень влияния на них плотности каскадов смещений до сих пор не ясны. Хорошо известно, что скорость и эффективность формирования стабильных повреждений под действием ионной бом-

бардировки в любом твердом теле, в том числе в полупроводниках, определяется двумя последовательными процессами. Во-первых, при проникновении быстрого иона в мишень, в последней образуется каскад смещений, концентрация точечных дефектов в котором зависит от массы и энергии иона. Во-вторых, это эффекты, связанные с взаимодействием образованных точечных дефектов как между собой, так и с различными стоками, имеющимися в мишени (вторичное дефектообразование). Ход вторичного дефектообразования сильно зависит от свойств мишени и не будет рассматриваться в данной работе.

При превышении критического значения плотности первичных смещений в каскаде концентрация стабильных повреждений в решетке кристалла может резко возрастать. Этот эффект получил название „нелинейных пиков“. Установлено, что их возникновение вызывается несколькими причинами. 1) Плотность столкновений в каскаде столь велика, что они не могут более рассматриваться в рамках теории парных взаимодействий в исходном материале мишени [5]. 2) Средняя концентрация смещенных атомов в образце превышает критическую для перехода части образца из кристаллического в аморфное состояние [6,7]. 3) Среднее значение выделенной в объеме каскада энергии в расчете на атом решетки превышает теплоту плавления образца [5,8]. В первых двух случаях говорят о возникновении нелинейных „пиков смещений“, в последнем — о возникновении нелинейного „теплового пика“.

Очевидно, что при имплантации в мишень не атомарных, а даже небольших кластерных ионов, когда целая группа быстрых частиц падает на поверхность практически в одной точке, возникают области про-

[†] E-mail: platon.karaseov@rphf.spbstu.ru

странственного перекрытия каскадов смещений, формируемых компонентами кластера. Такое перекрытие, даже для кластера, состоящего из нескольких легких атомов, будет приводить к росту концентрации атомных смещений в некотором объеме мишени. И если для каждого из компонентов по отдельности плотность каскада была недостаточна для проявления нелинейных эффектов, то для кластера такие эффекты уже могут иметь место. В то же время степень и глубина перекрытия индивидуальных каскадов от компонентов кластера почти не исследованы.

Оксид цинка в настоящее время является одним из многообещающих материалов для мощной и высокотемпературной электроники [9]. Известно, что он обладает большой радиационной стойкостью и ярко выраженным динамическим отжигом радиационных дефектов [10,11]. По этим причинам он является привлекательным для использования в условиях больших радиационных нагрузок.

Нитрид галлия уже является одним из доминирующих материалов на рынке оптоэлектронных приборов и весьма перспективным для электроники больших мощностей [12,13]. Опубликованы данные по облучению GaN атомарными ионами кэВ-энергий различных масс от ^1H до ^{209}Bi при комнатной температуре и температуре жидкого азота [14–16], а также ионами O, Xe и Ag кэВ-энергий при температуре 15 К [17]. Качественно из всех данных следует, что при всех использованных температурах увеличение плотности каскада приводит к ускорению накопления стабильных постимплантационных дефектов [12].

Однако, несмотря на довольно интенсивные исследования накопления стабильных дефектов в этих полупроводниках при их облучении атомарными ионами, происходящие процессы не до конца понятны. Количественный анализ, позволяющий предсказать соответствующие концентрации, не проводился.

Нами уже проводились экспериментальные исследования образования дефектов при бомбардировке биатомными и кластерными ионами кремния [6,7,18–22], оксида цинка [23,24] и нитрида галлия [24,25], показавшие существенную разницу в ходе накопления структурных нарушений в этих материалах. Так, в Si эффективность накопления дефектов постепенно растет с увеличением плотности каскада смещений. В ZnO накопление дефектов в объеме образца слабо зависит от типа и массы внедряемых ионов [10], в то время как вблизи поверхности может образовываться дополнительный максимум дефектов. В GaN увеличение массы иона и переход от атомарного к биатомному [25] существенно увеличивает скорость повреждения материала как на поверхности, так и в объеме. Однако влияние плотности каскадов молекулярных ионов на кинетику дефектообразования в последних двух материалах экспериментально изучено слабо.

Первые попытки анализа плотности каскадов и величины их перекрытия при внедрении молекулярных ионов

описаны в работах [6,20,27]. Однако за прошедшее с тех пор время появились новые, в том числе численные, методы анализа баллистических процессов в каскадах смещений. Тем самым открылись возможности более детального изучения формирования каскадов смещений, в частности рассмотренные в данной работе. Параметры каскадов столкновений для любой пары „атомарный ион–мишень“ могут быть достаточно точно рассчитаны по методу Монте-Карло. Одной из широко распространенных реализаций метода Монте-Карло является программа TRIM [28], позволяющая рассчитать как трехмерное распределение внедряемых ионов, так и все кинетические характеристики потерь энергии падающим ионом. В частности, — детально проследить все смещения атомов мишени, т.е. промоделировать размер и форму каскада смещений. В то же время ни одна из существующих на сегодняшний день программ не позволяет рассчитывать параметры каскадов, создаваемых в мишени многоатомными ионами. Исключением здесь являются методы молекулярной динамики (см., например, [29]), но они требуют гораздо больших вычислительных мощностей по сравнению с методом Монте-Карло и не дают поэтому возможности проводить статистический анализ. По этим причинам разработка метода определения параметров усредненного индивидуального кластерного каскада смещений на основе результатов статистического моделирования атомарных каскадов представляет интерес. Попытка определения параметров каскадов смещений при имплантации простейших кластерных ионов проводилась в [6], однако статистика расчетов по количеству рассмотренных случаев в этой работе была явно недостаточна.

Настоящая работа представляет собой, с одной стороны, продолжение экспериментальных исследований, а с другой — развитие методики расчета параметров кластерных каскадов и влияния плотности таких каскадов на уровень остаточных повреждений.

2. Методика проведения эксперимента

Имплантация кластерных ионов PF_n^+ ($n = 0, 2, 4$) в ZnO и GaN проводилась при комнатной температуре, под углом 7° к нормали для минимизации эффектов каналирования.

Для корректного определения влияния плотности каскадов смещений на эффективность введения устойчивых нарушений необходимо, чтобы плотность генерации первичных дефектов по глубине мишени была одинаковой как для атомарных, так и для кластерных ионов. Все различие должно состоять только в том, что первые внедряются в случайные места на поверхности образца, а все компоненты кластерного иона во втором случае попадают практически в одну точку. Как детально описано в работах [21,22], это требование выполняется в случае подобия функций генерации первичных точечных дефектов, при поддержании в эксперименте постоянны-

Таблица 1. Энергии, плотности потока и дозы ионов, использованные при облучении GaN и ZnO

Ион	Энергия	Плотность потока ионов			Доза ионов			
		$10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	ZnO	GaN	ZnO		GaN	
	кэВ		$10^{-3} \text{ СНА} \cdot \text{с}^{-1}$	$10^{-3} \text{ СНА} \cdot \text{с}^{-1}$	10^{15} см^{-2}	СНА	10^{15} см^{-2}	СНА
P	40	19	2.5	3.6	2.0–8.0	2.7–10.5	0.5–15	1–29.4
PF ₂	90	8.6	2.5	3.6	0.92–3.68	2.7–10.5	0.23–6.9	1–29.4
PF ₄	140	5.6	2.5	3.6	0.6–2.4	2.7–10.5	0.15–4.5	1–29.4

Таблица 2. Параметры, применявшиеся при проведении расчетов программой TRIM

Пороговая энергия смещения	эВ	E_{d_Zn}	34	E_{d_Ga}	25
		E_{dO}	44	E_{dN}	28
Атомная концентрация	10^{22} см^{-3}	8.3		8.77	
Атомная плотность	$\text{г}/\text{см}^3$	5.6		6.15	

ми следующих параметров: 1) энергия ионов, нормализованная на атомную единицу массы иона; 2) доза ионов, нормализованная на число смещений атомов мишени (СНА); 3) ток ионов, нормализованный на $\text{СНР} \cdot \text{с}^{-1}$. Здесь под СНА понимается полное число смещений каждого атома мишени в области, соответствующей максимуму распределения этих смещений по глубине, за соответствующее время облучения. Численно $\text{СНА} = g_m \cdot \Phi / n_{\text{at}}$, где Φ — доза ионов, g_m — среднее число вакансий, формируемое одним ионом на единице глубины в максимуме их генерации, а n_{at} — атомная плотность мишени. Концентрация вакансий рассчитывалась программой TRIM (версия SRIM 2006.2). Условия облучения приведены в табл. 1. Используемые в расчетах параметры, в частности пороговые энергии смещения в ZnO [30] и GaN,¹ — в табл. 2. Указанная в табл. 1 энергия ионов соответствует 1.3 кэВ/а.е.м.

На рис. 1, а и 2, а показаны расчетные профили генерации вакансий, формируемых ионами фтора и фосфора в ZnO и GaN соответственно. Видно, что для обоих материалов кривые подобны и максимум упругих потерь для обоих располагается на глубине ~ 17 нм. Средний проективный пробег как для ионов фтора (начальная энергия $E_F = 25$ кэВ), так и для ионов фосфора ($E_P = 40$ кэВ) в соответствии с данными TRIM составляет в оксиде цинка ~ 33 нм, а в нитриде галлия ~ 31 нм.

Концентрация устойчивых постимплантационных нарушений определялась методом резерфордского обратного рассеяния быстрых ионов в сочетании с каналированием (RBS/C). Использовались ионы $^4\text{He}^{++}$ с

¹ Достоверных данных о величине пороговой энергии смещения для GaN в литературе нет, поэтому мы использовали значения, предоставляемые авторами программы TRIM.

энергией 0.7 МэВ, падающие по нормали к поверхности и рассеянные под углом 103° к первоначальному направлению. Данная геометрия эксперимента с малым углом рассеяния анализирующего пучка позволила существенно увеличить разрешение системы по глубине, что необходимо для исследования повреждения структуры в тонких приповерхностных слоях. Из полученных энергетических спектров при помощи одного из общеизвестных алгоритмов [31] извлекались зависимости степени разупорядочения образца от глубины.

Как имплантация, так и анализ состояния кристаллической структуры проводились на ускорителе HVЕЕ.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Оксид цинка

В эксперименте использовались монокристаллы ZnO со структурой вюрцита и ориентацией поверхности (1000), произведенные Cermet Inc. Пример зависимостей остаточных повреждений решетки после облучения различными кластерами до дозы 10.5 СНА приведен на рис. 1, а. Из данного рисунка видно, что положение максимума, находящегося в объеме образца, оказывается существенно глубже максимума потерь энергии иона в упругих столкновениях. Увеличение числа атомов в кластере вызывает сдвиг его переднего фронта в сторону большей глубины. Однако максимальное значение концентрации дефектов практически не зависит от типа бомбардирующих ионов. Вблизи поверхности картина иная. Здесь также имеется максимум, связанный с накоплением структурных нарушений на границе ZnO — вакуум. Увеличение числа ионов, составляющих кластер, вызывает некоторый рост пика поверхностного разупорядочения. Кроме того, как видно из рис. 1, а, при таком увеличении возникает еще и новая особенность на распределении устойчивых нарушений по глубине. Это дополнительный максимум, располагающийся между поверхностным и объемным пиками структурных нарушений. Подобный промежуточный пик дефектов (ППД) никогда не наблюдался для других ранее изученных полупроводников, а был обнаружен впервые только в ZnO при имплантации ионов золота [10]. Заметим, что в той же работе [10] облучение оксида цинка ионами кремния не привело к появлению ППД.

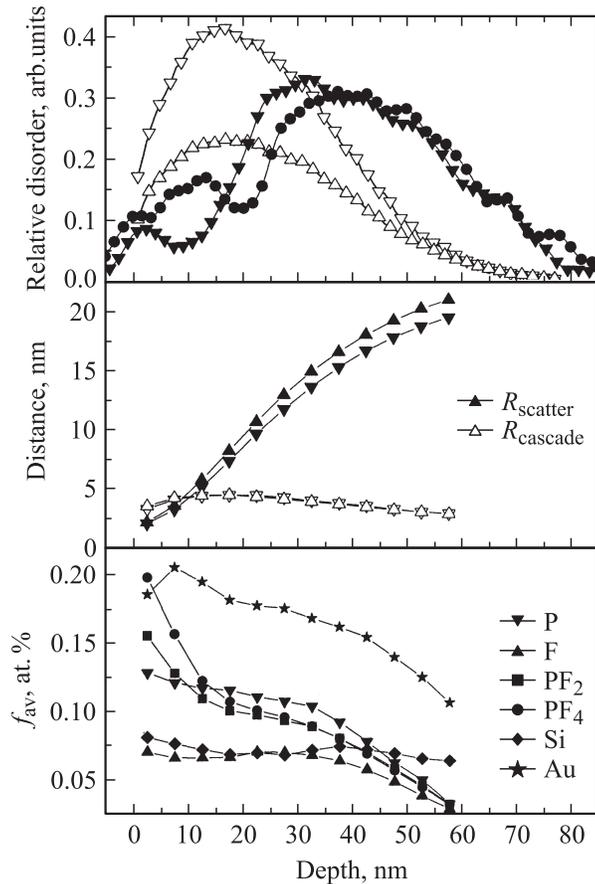


Рис. 1. Зависимость от глубины экспериментальных и расчетных параметров в ZnO. *a* — степень разупорядочения после облучения ионами PF_n до дозы 10.5 СНА (сплошные символы) и профиль генерации точечных дефектов атомарными ионами P и F (открытые символы) по данным TRIM. *b* — средний радиус рассеяния $R_{scatter}$ и радиус усредненного индивидуального каскада $R_{cascade}$, рассчитанные для ионов P^+ и F^+ . *c* — средняя плотность каскадов, рассчитанная для атомарных и кластерных ионов.

Как следует из данных работы [10] и результатов наших экспериментов, ППД образуется при малых дозах непосредственно у поверхности и с ростом дозы ионов перемещается в глубь образца, а далее его положение стабилизируется на некоторой глубине. Для того чтобы выяснить условия появления ППД, в работе [23] нами приводился простейший способ определения параметров каскадов, формируемых атомарными ионами. Однако тот вариант алгоритма позволял рассчитать среднее расстояние между центрами каскадов модельных биатомных кластеров P_2 и F_2 , а не реальных кластеров PF_n . Это в свою очередь не позволяло нам определять плотности кластерных каскадов. В разд. 4 настоящей работы описан другой способ расчета как пространственных параметров, так и плотностей каскадов, который позволяет определять, в том числе, и плотность каскадов кластерных ионов. В разд. 5 приведены результаты расчетов по

предлагаемому алгоритму и проанализировано влияние плотности каскада на поведение ППД.

3.2. Нитрид галлия

Для того чтобы уточнить степень влияния плотности каскадов смещений в формировании стабильных повреждений в GaN, мы исследовали накопление устойчивых нарушений в образцах эпитаксиального (0001) GaN со структурой вюрцита, выращенных в Ledex Corp методом MOCVD на сапфировой подложке. Характерный пример полученных экспериментальных зависимостей относительной концентрации дефектов от глубины для доз, соответствующих 3.9 СНА, приведен на рис. 2, *a*. Видно, что профиль накопления стабильных дефектов имеет ярко выраженный бимодальный характер с двумя максимумами, один из которых находится на поверхности, а другой — в глубине образца. Из ранее выполненных работ по поперечной просвечивающей микроскопии ионно-имплантированного GaN известно [14],

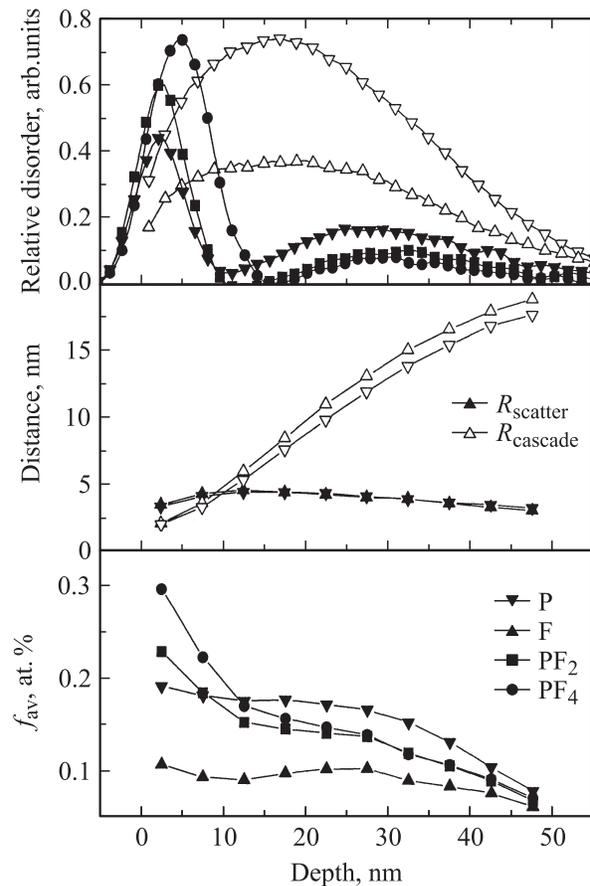


Рис. 2. Зависимость от глубины экспериментальных и расчетных параметров в GaN. *a* — степень разупорядочения после облучения ионами PF_n ($n = 0, 2, 4$) до дозы 3.9 СНА и профили генерации точечных дефектов по данным TRIM. *b* — средний радиус рассеяния $R_{scatter}$ и радиус усредненного индивидуального каскада $R_{cascade}$, рассчитанные для ионов P^+ и F^+ . *c* — средняя плотность каскадов, рассчитанная для атомарных и кластерных ионов в GaN.

что первый из этих пиков соответствует поверхностно-аморфному слою. Из рис. 2, *a* видно, что переход к большему числу атомов, составляющих кластерный ион, приводит к существенному росту величины этого поверхностного максимума. Расчет по методике, описанной в [32], показывает, что эта величина составляет 3.4, 4.4 и 6.9 нм для $n = 0, 2, 4$ соответственно. Рост толщины аморфных слоев при возрастании количества атомов в кластере наблюдался для всех использованных в наших экспериментах доз. В то же время в объеме нитрида галлия при облучении кластерными ионами образование постимплантационных повреждений менее эффективно, чем при облучении атомарными ионами фосфора. Причины такого поведения объемного максимума структурных нарушений будут рассмотрены в разд. 5.2. Положение объемного максимума дефектов оказывается существенно глубже максимума выделения энергии в упругих столкновениях, и его глубина увеличивается с ростом дозы ионов. По нашему мнению, этот факт вызван наличием границы между поверхностным аморфным слоем и кристаллической фазой, которая является сильным стоком для формируемых подвижных точечных дефектов. Более подробно возможный механизм сдвига объемного пика будет рассмотрен в отдельной публикации.

4. Методика расчета кластерного каскада смещений

Для выяснения роли плотности индивидуальных каскадов смещений в формировании устойчивых структурных нарушений в GaN и ZnO необходимо, как уже отмечалось в разд. 1, разработать методику расчета усредненных параметров каскадов смещений. Настоящий раздел и посвящен описанию одного из вариантов разработанной нами методики.

4.1. Средний индивидуальный каскад одноатомного иона

Прежде чем приступить к рассмотрению сложных каскадов смещений, создаваемых кластерным ионом, рассмотрим способ определения параметров среднего индивидуального каскада смещений, возникающего при торможении атомарного иона. Очевидно, что взаимодействие атомарного иона с мишенью носит стохастический характер. Действительно, плотность и форма, так же как и пространственная ориентация каскада смещений для разных ионов одного и того же элемента, внедряемых с одной и той же энергией в одну и ту же мишень, могут достаточно сильно отличаться. В то же время, получив из TRIM статистически большое число независимых одноатомных каскадов и усредняя характеристики по многим каскадам, можно определить искомые параметры „усредненного индивидуального каскада смещений“.

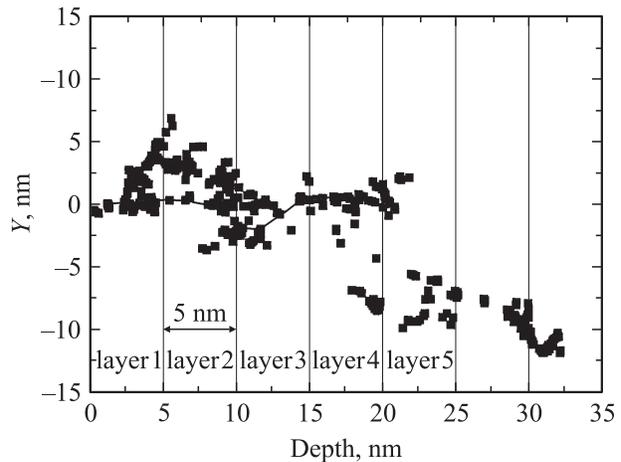


Рис. 3. Проекция одного из каскадов смещений, созданных в оксиде цинка ионом фосфора с энергией 40 кэВ на плоскость $X-Y$, рассчитанного программой TRIM [28].

Типичная картина распределения вакансий в мишени, полученная при моделировании внедрения одного иона фосфора с энергией 40 кэВ в оксид цинка (параметры расчетов см. в табл. 2), представлена на рис. 3.

Возьмем начало отсчета в точке влета ионов в мишень, направим ось X из точки влета ионов в глубь образца перпендикулярно поверхности, а оси Y и Z вдоль последней. Разделим мишень на слои, параллельные поверхности.

Как видно, центр латерального распределения вакансий в каждом слое смещен от оси X на некоторое расстояние. Помимо ионов фосфора нами был выполнен соответствующий статистический анализ распределений для еще нескольких комбинаций ион-мишень. В соответствии с ожиданием, он показал, что направление латерального смещения центра индивидуального каскада равномерно распределено по азимутальному углу. Пример радиального распределения центров индивидуальных каскадов на разных глубинах, рассчитанный для уже упоминавшихся ионов P в оксиде цинка, приведен на рис. 4, *a*. Из рис. 4, *a* видно, что с ростом глубины распределение становится более широким, а его максимум сдвигается от оси X . Поперечное расстояние, на которое сместится от данной оси в среднем центр распределения вакансий в усредненном индивидуальном каскаде R_{scatter} на данной глубине (в данном слое), можно рассчитать следующим образом:

$$R_{\text{scatter}} = N_{\text{cascade}}^{-1} \sum_{i=1}^{N_{\text{cascade}}} \left(N_{\text{vac}_i}^{-1} \sum_{j=1}^{N_{\text{vac}_i}} \sqrt{Y_{i-j}^2 + Z_{i-j}^2} \right), \quad (1)$$

где N_{cascade} — число рассмотренных каскадов смещений, N_{vac_i} — число вакансий на данной глубине в i -м каскаде, Y_{i-j} , Z_{i-j} — латеральные координаты j -й вакансии в i -м каскаде.

На рис. 4, *b* представлена гистограмма распределения концентрации вакансий в усредненном индивидуальном

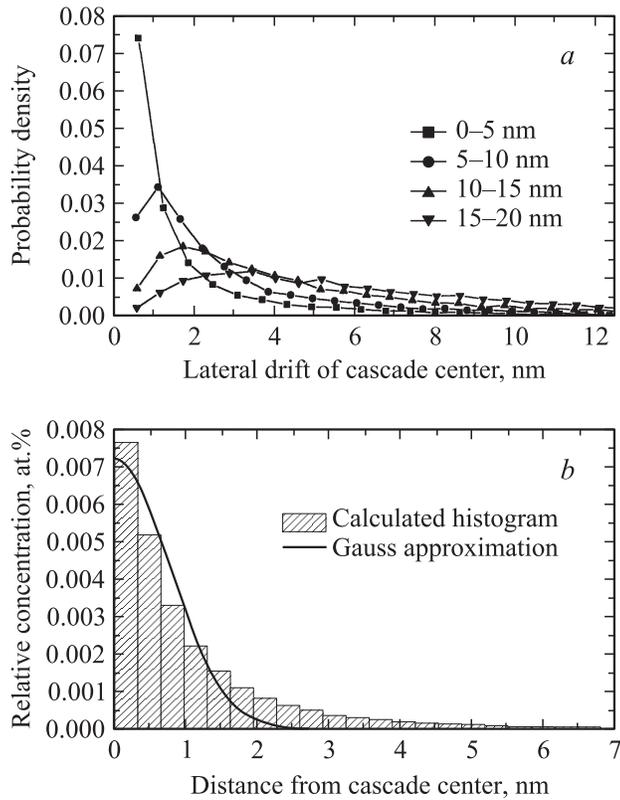


Рис. 4. *a* — расчетные распределения плотности вероятности латеральных сдвигов центров индивидуальных каскадов для нескольких слоев; *b* — распределение относительной концентрации вакансий в усредненном индивидуальном каскаде в зависимости от расстояния до центра каскада в первом слое, создаваемых ионом Р с энергией 40 кэВ в оксиде цинка.

каскаде иона фосфора в зависимости от расстояния до центра каскада (усреднение по статистически большому числу каскадов, $\geq 10^4$). Данное распределение получено в приповерхностном слое, расчет для более глубоких слоев приводит к аналогичным кривым. Для сравнения на том же рисунке приведена аппроксимация распределения функций Гаусса. Нетрудно заметить, что полученное распределение вакансий имеет более острый максимум при малых значениях радиуса, но медленнее спадает при его увеличении, по сравнению с гауссианой.

Среднеквадратичное отклонение вакансий от центра распределения R_{cascade} может быть определено как

$$R_{\text{cascade}} = N_{\text{cascade}}^{-1} \times \sum_{i=1}^{N_{\text{cascade}}} \left(N_{\text{vac}-i}^{-1} \sum_{j=1}^{N_{\text{vac}-i}} \sqrt{(Y_{i-j} - \langle Y_i \rangle)^2 + (Z_{i-j} - \langle Z_i \rangle)^2} \right), \quad (2)$$

где $\langle Y_i \rangle = N_{\text{vac}-i}^{-1} \sum_{j=1}^{N_{\text{vac}-i}} Y_{i-j}$, $\langle Z_i \rangle = N_{\text{vac}-i}^{-1} \sum_{j=1}^{N_{\text{vac}-i}} Z_{i-j}$ — средние значения латеральных координат вакансий, созданных *i*-м ионом. Очевидно, в пределах R_{cascade} сосре-

доточено основное количество вакансий, составляющих усредненный каскад. Будем называть этот параметр „радиусом каскада“.

Таким образом, используя выражения (1) и (2) и выполнив моделирование баллистических столкновений для достаточно большого числа падающих одноатомных ионов, можно определить, на какую в среднем величину отклонится индивидуальный каскад и в пределах какой области при этом будет сосредоточена высокая концентрация первичных точечных дефектов (вакансий). В качестве примера на рис. 1, *b* и 2, *b* представлены результаты расчетов данных величин, полученные для ионов фтора с энергией 25 кэВ и фосфора с энергией 40 кэВ, внедряемых в ZnO и GaN соответственно. Видно, что, несмотря на разницу в массах, зависимости $R_{\text{scatter}}(x)$ для ионов P^+ и F^+ с данными энергиями весьма близки друг к другу в каждом из этих материалов. То же относится и к кривым $R_{\text{cascade}}(x)$. Здесь x — глубина. Этот факт, по-видимому, объясняется тем, что выбранные значения энергии в расчете на а.е.м. одинаковы, а массы и атомные номера ионов отличаются не очень сильно.

Из полученных данных легко рассчитать среднюю относительную плотность индивидуального каскада смещений одноатомного иона $f_{\text{av-ind}}$ как

$$f_{\text{av-ind}} = \frac{1}{n_{\text{at}}} \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{cascade}}} N_i^{\text{vacancy}}}{N_{\text{cascade}} \pi R_{\text{cascade}}^2 \Delta x} 100\%, \quad (3)$$

где n_{at} — концентрация атомов в мишени, $\sum_{i=1}^{N_{\text{cascade}}} N_i^{\text{vacancy}}$ берется по всем вакансиям, лежащим не далее R_{cascade} от центра каждого каскада, а Δx — толщина рассматриваемого слоя.

4.2. Усредненный каскад кластерного иона

При попадании на поверхность мишени кластерного иона с достаточно высокой энергией потери его энергии на первом ангстреме пути составляют величину порядка 100 эВ. Поскольку энергия связи атомов в рассматриваемых нами маленьких кластерах (~ 6 эВ) [33] намного меньше данной величины, происходит диссоциация кластера на атомы. Учитывая тот факт, что энергия падающего кластера (90–140 кэВ) в свою очередь намного больше обеих указанных величин, из закона сохранения энергии следует, что такие атомарные ионы будут иметь кинетическую энергию, пропорциональную их массам. Каждый из таких атомарных ионов будет взаимодействовать с материалом мишени, создавая в ней каскады смещений. Из-за пространственного перекрытия индивидуальных каскадов смещений, создаваемых компонентами кластерного иона, плотность каскадов, формируемых подобными ионами, должна возрасти в той области, где такое перекрытие имеет место. Заметим, что в рассматриваемом здесь подходе плотность смеще-

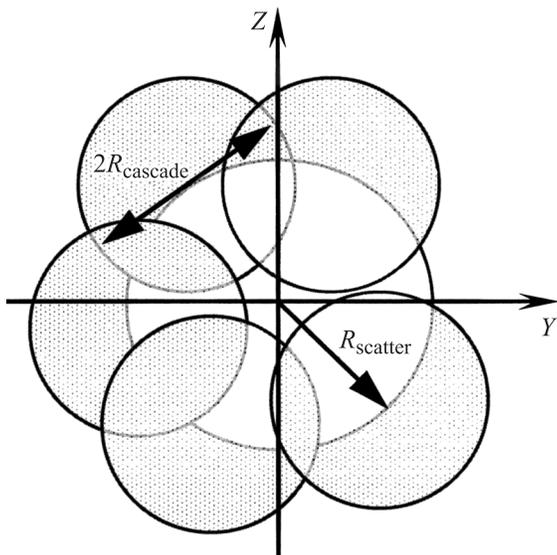


Рис. 5. Схематическое изображение перекрытия областей с высокой концентрацией дефектов в индивидуальных атомных каскадах для кластерного иона, состоящего из 5 атомов, на глубине, где $R_{\text{cascade}} \leq R_{\text{scatter}}$.

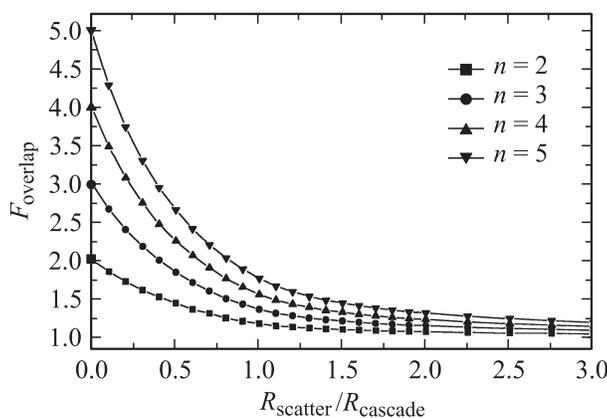


Рис. 6. Функция перекрытия индивидуальных атомных каскадов кластерного иона, состоящего из n атомов с одинаковыми значениями R_{cascade} и R_{scatter} .

ний предполагается аддитивной и никакие нелинейные эффекты при расчете этой величины не учитываются.²

Исходя из сказанного можно определить параметры усредненного каскада столкновений при имплантации молекулярных ионов, используя данные для статистически большого числа индивидуальных каскадов столкновений атомов — членов кластера. Для этого примем, что каждый компонент многоатомного иона создает в мишени усредненный каскад, параметры которого определяются при помощи описанного в предыдущем

² Отметим, что при используемых в настоящее время плотностях потоков ионов вероятность перекрытия отдельных каскадов за время их формирования при бомбардировке атомарными ионами пренебрежимо мала.

пункте анализа. Тогда центры распределений вакансий всех компонентов кластера на выбранной глубине будут лежать в произвольных точках на окружности радиусом R_{scatter} с центром на оси X . Угловое распределение этих точек будет равномерным в пределах от 0 до 2π . Концентрация вакансий, созданных атомарным ионом (компонентом кластера), будет наиболее существенной в пределах окружностей радиусом R_{cascade} с центрами в тех же точках. Данные области с высокой концентрацией вакансий на небольших глубинах, где R_{scatter} меньше или порядка R_{cascade} , будут перекрываться в пространстве, причем степень перекрытия будет падать с ростом глубины. Схематически возможный вариант подобного перекрытия для кластера, состоящего из 5 одинаковых атомов, показан на рис. 5. Тогда при проникновении в мишень кластерного иона вблизи поверхности появятся участки объема, содержащие концентрацию вакансий, ощутимо большую средней величины для атомарных ионов. Эта суммарная концентрация будет зависеть от степени перекрытия индивидуальных каскадов F_{overlap} , которая может быть определена следующим образом:

$$F_{\text{overlap}} = \frac{nS_0}{\langle S_{\Sigma} \rangle} = \frac{n\pi R_{\text{cascade}}^2}{\langle S_{\Sigma} \rangle}, \quad (4)$$

где n — число атомов в кластере, S_0 — площадь среднего индивидуального каскада, а $\langle S_{\Sigma} \rangle$ — площадь фигуры перекрытия индивидуальных каскадов, усредненная по всем возможным положениям их центров. Вообще говоря, данная функция может быть рассчитана для кластеров, каждый из компонентов которых имеет на данной глубине различные значения R_{scatter} и различные значения R_{cascade} . Однако в рассмотренных выше случаях (см. рис. 1, *b* и 2, *b*) R_{scatter} для ионов P^+ и F^+ практически совпадают. Одинаковы для этих случаев и зависимости R_{cascade} от глубины. Тогда F_{overlap} будет зависеть только от отношения $R_{\text{scatter}}/R_{\text{cascade}}$. Эта функция была получена численно для кластеров, составленных из $n = 2-5$ атомов и, представлена на рис. 6. Как и следовало ожидать, значение ее стремится к n и 1 при $R_{\text{scatter}}/R_{\text{cascade}}$, стремящемся к 0 и ∞ соответственно.

Средняя концентрация точечных дефектов в кластерном каскаде, состоящем из n одинаковых атомов, тогда будет равна

$$f_{\text{av}_n} = F_{\text{overlap}} \cdot f_{\text{av}_{\text{ind}}}, \quad (5)$$

а для каскада, созданного кластером PF_n :

$$f_{\text{av}_{PFn}} = \frac{F_{\text{overlap}}}{n+1} (f_{\text{av}_P} + n \cdot f_{\text{av}_F}), \quad (6)$$

где f_{av_P} и f_{av_F} — плотности средних индивидуальных каскадов фосфора и фтора соответственно.

Еще раз отметим, что данный алгоритм расчета плотности дефектов кластерного каскада работает только в случае одинаковых значений R_{scatter} и R_{cascade} . Именно так получилось для рассматриваемых далее ионов фтора и фосфора. При выполнении вычислений $f_{\text{av}_{PFn}}$ в приведенных далее случаях использовались их средние значения.

Отметим, что замещающие столкновения были исключены из рассмотрения.

5. Результаты и обсуждение

5.1. Оксид цинка

В ходе анализа было рассмотрено статистически большое количество ($\geq 2 \cdot 10^4$) атомных каскадов ионов фосфора и фтора. Толщины слоев, на которые разделялся каскад, были выбраны равными 5 нм. Результаты расчетов R_{scatter} и R_{cascade} для атомарных ионов фтора и фосфора представлены на рис. 1, *b*. Видно, что полученные кривые практически совпадают, поэтому для определения плотностей кластерных каскадов использовались средние значения соответствующих величин. Как следует из рис. 4, перекрытие разупорядоченных областей при формировании кластерного каскада будет существенным при значениях отношения $R_{\text{scatter}}/R_{\text{cascade}} < 1$. Рис. 1, *b* показывает, что данное требование выполняется в приповерхностной области приблизительно до глубины 15 нм.

На рис. 1, *c* приведены расчетные плотности каскадов смещений, формируемых в ZnO как атомарными P и F, так и кластерными ионами PF_n . Как и ожидалось, в приповерхностной области, примерно до 13 нм, плотность кластерных каскадов ощутимо превышает плотность каскадов одноатомных ионов фосфора. Отсюда ясно, что ППД может возникать только при больших плотностях смещений, создаваемых в нашем эксперименте кластерными ионами. Аналогичные расчеты плотности каскадов были выполнены для ионов Si с энергией 60 кэВ и Au с энергией 300 кэВ. Результат их качественно совпадает с приведенным в работе [23]. Ионы золота формируют более плотные каскады, чем PF_4 , а ионы кремния — примерно такие же, как ионы фтора. Таким образом, ППД появляется при превышении некоторого критического значения плотности каскадов смещений. Этот критический уровень, рассчитанный по приведенной здесь методике, составляет 0.12 ат%. Однако, для того чтобы понять причины появления ППД и изменения его положения с ростом дозы, требуются дополнительные исследования.

В области объемного максимума дефектов полученные экспериментально величины концентрации стабильных повреждений в оксиде цинка, созданных атомарными P и кластерными PF_n ионами, практически совпадают. Оказалось, что в использованном нами диапазоне доз (1.5–15 СНА) значения уровня повреждения в объемном максимуме дефектов, полученные в настоящей работе для ионов PF_n , с точностью 10% совпадают с уровнями повреждения при имплантации ионов Si и Au для тех же доз, выраженных в СНА. Поскольку расчет показывает существенные различия в плотностях каскадов, очевидно, что в объеме монокристаллов оксида цинка плотность каскадов смещений не влияет на скорость накопления устойчивых нарушений в решетке.

5.2. Нитрид галлия

Приведенные выше данные по накоплению структурных нарушений в GaN находятся в согласии с опубликованными ранее другими исследователями [10,14,17,25] и на основании анализа всех имеющихся в нашем распоряжении экспериментальных результатов можно качественно утверждать, что плотность каскада смещений влияет на эффективность накопления дефектов. В связи с этим представляет интерес проведение количественных расчетов плотности каскадов смещений. Результаты расчетов показаны на рис. 2, *b, c*. Так же как и для оксида цинка, в нитриде галлия перекрытие отдельных каскадов, составляющих кластер атомов фтора и фосфора, возможно только в тонкой приповерхностной области до глубины ~ 10 –12 нм и быстро падает с ростом глубины. Концентрации смещений в кластерных каскадах вблизи поверхности оказались выше, чем плотности каскадов атомарных ионов (рис. 2, *c*). Этот факт хорошо коррелирует с увеличением скорости роста аморфных слоев с ростом числа атомов в кластере, полученном в эксперименте (рис. 2, *a*).

В районе формирования объемного максимума расчетная плотность каскадов ионов P^+ оказалась выше, чем кластеров PF_n . Как видно из рис. 2, *a*, более высокое значение концентрации первичных смещений увеличивает концентрацию постимплантационных повреждений. Это подтверждается и сопоставлением экспериментальных и расчетных данных для других ионов.

Расчет плотности каскадов ионов висмута с энергией 500 кэВ по описанному здесь алгоритму привел к значениям, близким к плотностям каскадов ионов фосфора. В то же время экспериментальные данные по эффективности повреждения кристаллической структуры GaN такими ионами [15,16] показывают, что эта эффективность заметно выше, чем для случая имплантации ионов P. Этот, на первый взгляд странный, факт объясняется тем, что предложенный метод расчета не учитывает образование плотных субкаскадов, которое оказывается весьма существенным при взаимодействии с мишенью ионов столь большой массы и энергии. Действительно, анализ вида каскадов смещений показывает, что в этом случае формируются не единый каскад, а отдельные субкаскады, расположенные на довольно значительном расстоянии друг от друга. Соответственно полученное по описанной здесь методике значение плотности смещений будет существенно занижено, поскольку при ее определении по рассмотренной методике мы используем завышенное значение объема каскада. В то же время для более легких ионов фосфора и тем более фтора, при меньших значениях энергии, предложенный алгоритм вполне применим, так как в данных условиях формирование субкаскадов если и играет роль, то намного менее значимую. Более подробно данный вопрос и соответствующая методика расчета плотности каскадов будут рассмотрены в отдельной публикации [34].

6. Заключение и выводы

В работе рассмотрены результаты экспериментальных исследований накопления структурных нарушений в ZnO и GaN, облучаемых при комнатной температуре ионами PF_n ($n = 0, 2, 4$) с энергией 1.3 кэВ/а.е.м. Полученные распределения концентрации дефектов анализируются на основе глубинных зависимостей плотности атомных смещений, создаваемых имплантированными ионами. Предложен способ статистического расчета параметров усредненных индивидуальных каскадов смещений, создаваемых в мишени как атомарными, так и кластерными ионами. Определена универсальная функция перекрытия субкаскадов, создаваемых атомами — фрагментами кластера. Рассчитаны плотности каскадов в оксиде цинка и в нитриде галлия. Сравнение экспериментальных и расчетных данных показало, что для ZnO плотность каскада смещений использованных ионов не оказывает влияния на концентрацию стабильных постимплантационных повреждений в районе объемного пика. В приповерхностной области превышение пороговой плотности смещений приводит к образованию промежуточного пика дефектов. Для GaN сравнение экспериментальных и расчетных данных свидетельствует о том, что как рост концентрации стабильных дефектов в области объемного максимума дефектов, так и увеличение толщины аморфного слоя обусловлены ростом плотности каскадов смещений.

Работа в СПбГПУ была частично поддержана грантами РФФИ № 08-08-00585 и 09-08-92657. Work at LLNL was performed under the auspices of the U.S. DOE by LLNL under Contract DE-AC52-07NA27344.

Список литературы

- [1] I. Yamada. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **257**, 632 (2007).
- [2] H.-J.L. Gossmann. J. Vac. Sci. Technol. B, **26**, 267 (2008).
- [3] N. Winograd. Anal. Chem., **77**, 143 (2005).
- [4] A. Kirkpatrick. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **206**, 830 (2003).
- [5] D.A. Thompson. Rad. Eff., **56**, 105 (1981).
- [6] A.I. Titov, V.S. Belyakov, S.O. Kucheyev. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **194**, 323 (2002).
- [7] A.I. Titov, S.O. Kucheyev, V.S. Belyakov, A.Yu. Azarov. J. Appl. Phys., **90**, 3867 (2001).
- [8] J.A. Brinkman. J. Appl. Phys., **25**, 961 (1954).
- [9] D.C. Look. Mater. Sci. Eng. B, **8**, 383 (2001).
- [10] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, C. Evans, A.J. Nelson, A.V. Hamza. Phys. Rev. B, **67**, 094 115 (2003).
- [11] K. Lorenz, E. Alves, E. Wendler, O. Bilani, W. Wesch, M. Hayes. Appl. Phys. Lett., **87**, 191 904 (2005).
- [12] S.J. Pearton, J.C. Zolper, R.J. Shul, F. Ren. J. Appl. Phys., **86**, 1 (1999).
- [13] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, S.J. Pearton. Mater. Sci. Eng., R, **33**, 51 (2001).
- [14] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, G. Li. Phys. Rev. B, **62**, 7510 (2000).
- [15] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, G. Li, A.I. Titov. Phys. Rev. B, **64**, 035 202 (2001).

- [16] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, J. Zou, G. Li, C. Jagadish, A.I. Titov. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **190**, 782 (2002).
- [17] E. Wendler, A. Kamarou, E. Alvers, K. Gaertner, W. Wesch. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **206**, 1028 (2003).
- [18] A.I. Titov, S.O. Kucheyev. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **149**, 129 (1999).
- [19] И.А. Аброян, Л.М. Никулина. ФТП, **31**, 1164 (1997).
- [20] A.I. Titov, A.Yu. Azarov, L.M. Nikulina, S.O. Kucheyev. Phys. Rev. B, **73**, 064 111 (2006).
- [21] A.I. Titov, A.Yu. Azarov, L.M. Nikulina, S.O. Kucheyev. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **256**, 207 (2007).
- [22] А.Ю. Азаров, А.И. Титов. ФТП, **41**, 7 (2007).
- [23] A.Yu. Azarov, S.O. Kucheyev, A.I. Titov, P.A. Karaseov. J. Appl. Phys., **102**, 083547-1 (2007).
- [24] A.Yu. Azarov, A.I. Titov, S.O. Kucheyev. *Book reports XVIII Int. Conf. Ion-Surface Interactions ISI 2007* (Zvenigorod, Russia, 2007) v. 2, P. 235.
- [25] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, A.I. Titov, G. Li, C. Jagadish. Appl. Phys. Lett., **78**, 2694 (2001).
- [26] J.A. Davies. In: *Ion Implantation and Beam Processing*, ed. by J.S. Williams, J.M. Poate (Academic Press, N.Y., 1984).
- [27] R.S. Walker, D.A. Thompson. Rad. Eff., **37**, 113 (1978).
- [28] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids* (N.Y., Pergamon, 1985), v. 1, p. 109; www.srim.org
- [29] T. Aoki, J. Matsuo, G. Takaoka. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **202**, 278 (2003).
- [30] D.C. Look, G.C. Farlow, P. Reunchan, S. Limpijumng, S.B. Zhang, K. Nordlund. Phys. Rev. Lett., **95**, 225 502 (2005).
- [31] K. Schmid. Rad. Eff., **17**, 201 (1973).
- [32] А.Ю. Азаров. ФТП, **38**, 1445 (2004).
- [33] G.S. Tschumper, J.T. Fermann, H.F. Schaefer. J. Chem. Phys., **104**, 3676 (1996).
- [34] S.O. Kucheyev, A.Yu. Azarov, A.I. Titov, P.A. Karaseov. В печати.

Редактор Л.В. Беляков

Density of collision cascades for cluster ions: An algorithm of calculation and the influence on damage formation in ZnO and GaN

P.A. Karaseov, A.Yu. Azarov, A.I. Titov, S.O. Kucheyev*

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

* Lawrence Livermore National Laboratory,
Livermore, California 94551, USA

Abstract We propose an algorithm for statistical calculation of parameters of individual collision cascades generated by cluster ions formed by a small number of atoms. Results of such calculations are compared with experimental data for the accumulation of structural damage in GaN and ZnO under 1.3 keV/amu PF_n ($n = 0, 2, 4$) ion bombardment. It is established that, for ZnO, the volumetric density of atomic displacements in individual collision cascades has a negligible effect on the damage buildup in the crystal bulk but strongly affects disorder in the near surface region. For GaN, an increase in the cascade density enhances the rate of damage buildup in the crystal bulk and the rate of planar amorphization proceeding from the sample surface.