

05;06;10;12

Упорядоченные гелиевые поры в аморфном кремнии, индуцированном облучением низкоэнергетическими ионами гелия

© В.Ф. Реутов, А.С. Сохацкий

Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова,
141980 Дубна, Московская обл., Россия
e-mail: sohatsky@nrsun.jinr.ru

(Поступило в Редакцию 24 июня 2002 г.)

Тонкие, прозрачные в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ), самонесущие пластинки кремния (001) облучали в (110)-торец низкоэнергетическими ($E = 17 \text{ keV}$) ионами He^+ в интервале доз $5 \cdot 10^{16} - 4.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ при комнатной температуре. Послерadiационными ПЭМ исследованиями структуры Si вдоль пробега ионов установлено, что в области наибольшего повреждения тонких кристаллов Si формируется слой аморфного кремния ($a\text{-Si}$), по всей ширине которого зарождаются и растут гелиевые поры диаметром 2–5 nm и плотностью до $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Формирование нанопор в слое $a\text{-Si}$ сопровождается их линейным упорядочением в виде цепочек, ориентированных вдоль направления движения ионов. Отсутствие пор в неаморфизованной области образца с максимальной концентрацией внедренного гелия объясняется десорбцией атомов гелия из тонкого кристалла в процессе облучения. В результате отжига при 600°C в сохранившемся слое $a\text{-Si}$ наблюдается рост объема пор за счет захвата неподвижными порами атомов гелия из аморфной матрицы. Показано, что преимущественным состоянием имплантированного в аморфный Si гелия после облучения является его состояние в виде твердого раствора. В аморфном кремнии, легированном гелием, обнаружены линейные структурные особенности диаметром около 1 nm и плотностью около 10^7 cm^{-1} , которые интерпретированы как ионные треки от низкоэнергетических ионов He^+ .

Введение

Поведение атомов гелия в полупроводниках в последнее время широко исследуется по причине обнаруженного чрезвычайно эффективного гетерирования гелиевыми порами нежелательных примесей, особенно атомов переходных металлов [1], а также в связи с применением эффекта газового скальвания [2,3] для изготовления структур типа „кремний на изоляторе“. Кроме того, представляется перспективным получение кристаллов кремния с очень высокой плотностью нанопор на уровне 10^{18} cm^{-3} с узким размерным распределением [4]. Промежутки между стенками нанопор в таком случае, имея размеры 3–5 nm, обеспечивают возможность люминисценции кремниевых нанокристаллов [5]. Подобный квантово-размерный эффект весьма привлекателен, поскольку открывает инженерии активных оптоэлектронных приборов на базе кремния, являющегося главным материалом современной электроники.

Однако требующиеся для создания пористых структур в кремнии дозы облучения ионами гелия зачастую превышают уровень 10^{17} cm^{-2} . В этих условиях в кристаллы вводится значительное радиационное повреждение. При определенных условиях накопление повреждения может приводить к радиационно-индуцированной аморфизации кремния [6,7].

Хотя возможность образования гелиевых пор в аморфном кремнии и была обнаружена в работе [8], поведение атомов гелия, имплантированных в $a\text{-Si}$, практически не исследовано. Тем не менее по аналогии с кристаллическим кремнием ($c\text{-Si}$) в аморфном Si наряду со способностью имплантированных атомов гелия агломерироваться

в пузырьки можно предположить также и существование их значительной растворимости, по-видимому, такой же аномально высокой, как и в $c\text{-Si}$ [9,10]. При этом, на наш взгляд, существенные отличия в поведении гелия в аморфном и в кристаллическом Si должны проявиться в различной способности атомов гелия к миграции.

В частности, компьютерным моделированием [11,12] показано, что атомы гелия могут стабилизироваться в тетраэдрических междоузельных позициях в кристаллической решетке Si. При этом междоузельные атомы гелия испытывают сильное отталкивание от одиночных вакансий, достаточное для преодоления потенциального барьера активации их диффузии (около 0.8 eV) [12]. По-видимому, аналогичный механизм активации диффузии гелия невозможен в аморфном Si, поэтому следует ожидать значительно более низкую подвижность растворенных в $a\text{-Si}$ атомов гелия. В этой связи представляется интересным изучить процесс формирования гелиевой пористости в аморфном кремнии.

В настоящей работе исследовано формирование и термическая стабильность гелиевых пор в аморфных слоях, ионно-индуцированных в тонких кристаллических пластинках кремния, облученных низкоэнергетическими ионами гелия.

Эксперимент

Исследования структурных изменений в кремнии вдоль пробега бомбардирующих ионов гелия проводились с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) по специально разработан-

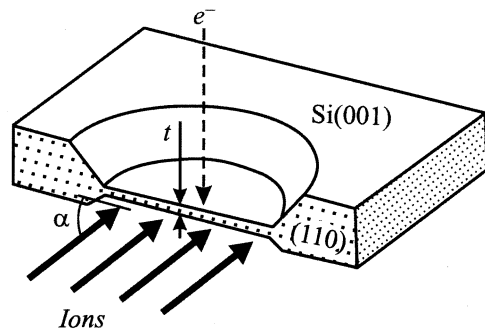


Рис. 1. Схема облучения тонкой самонесущей пластинки кремния по ПЭМ методике „продольного сечения“ (e^- — направление пучка электронов в ПЭМ).

ной ПЭМ методике „продольного сечения“ [13,14]. В отличие от широко используемого ПЭМ метода „поперечного сечения“ (ХТЕМ), включающего этапы облучение → препарирование объекта для ХТЕМ → ПЭМ исследование, развитый нами метод имеет принципиально другую последовательность этапов, а именно препарирование объекта по ПЭМ методике „продольного сечения“ → облучение → ПЭМ исследование. Таким образом, по данной методике ПЭМ исследование проводилось непосредственно сразу после облучения.

Образцы для облучения, приготовленные по ПЭМ методике „продольного сечения“, представляли собой тонкие самонесущие пластинки Si (001) с кристаллографическим краем-торцом (плоскостью (110)) толщиной t в интервале их прозрачности для электронов в просвечивающем электронном микроскопе, т. е. тоньше 350 nm (рис. 1). Образцы приготавливались из исходных $4 \times 4 \times 0.35$ mm Si (001) чипов электрохимическим струйным утонением с последующим формированием на них (110) торца. Толщина образцов контролировалась измерением в оптическом микроскопе интерференционных полос равной толщины. (110)-торец самонесущей тонкой пластинки Si являлся бомбардируемой поверхностью. Для экранирования боковых (001)-поверхностей пластинки от облучения применялась строгая коллимация пучка. Схема облучения и ПЭМ исследования по ПЭМ методу „продольного сечения“ приведена на рис. 1.

Естественно полагать, что при облучении тонкой пластинки в торец не все ионы, вошедшие в бомбардируемую поверхность, останутся в образце, поскольку значительная их часть будет рассеяна из образца через его боковые поверхности. Для учета этого эффекта при расчете профилей радиационного повреждения и легирования материала тонкого образца по пробегу ионов использовалась программа TRIM-98, дополненная разработанной нами программой, учитывающей влияние упругого рассеяния ионов и атомов отдачи из тонкой пластинки известной толщины.

Образцы (тонкие Si пластинки) облучались масс-сепарированным пучком ионов He^+ с энергией $E = 17$ keV и интенсивностью $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ в интервале доз от 10^{16} до $4.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Облучение проводилось при различных (90, 65, 45 и 30°) углах падения пучка ионов на бомбардируемую поверхность торца пластинок. Расчетная температура облучения тонкой Si пластинки не превышала 40°С.

Отжиг образцов проводился путем быстрого нагревания в потоке сухого азота до температуры 600°С со скоростью 10° s^{-1} с последующим охлаждением (без стадии выдержки). Данная скорость нагревания была выбрана с учетом скорости термодесорбции гелия из кремния [9] с целью обеспечения условий полного сохранения имплантированного гелия в облученном образце.

Результаты и их обсуждение

Как показали ПЭМ исследования, структурные изменения вдоль пробега ионов He^+ в тонкой кристаллической пластинке кремния, облученной в торец дозой менее $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, характеризуются в основном образованием скоплений радиационных дефектов в виде кластеров и дислокационных петель. Концентрационный профиль подобных скоплений неоднороден вдоль пробега ионов и имеет максимум на глубине около 170 nm.

Увеличение дозы облучения до 10^{17} cm^{-2} вызывает накопление повреждения в кристалле, что приводит к аморфизации области наибольшей концентрации скоплений дефектов (рис. 2, *a*). На этом этапе в образовавшемся слое аморфного кремния (*a*-Si) замечено

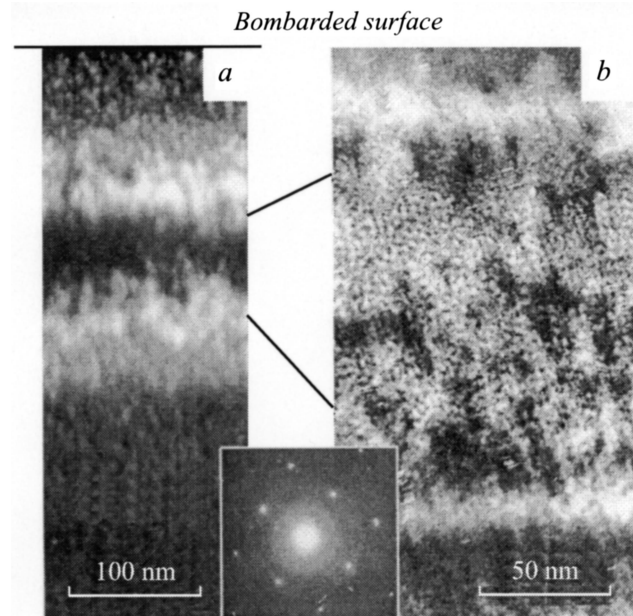


Рис. 2. Слой аморфного кремния в тонком кристалле Si после его облучения в торец ионами He^+ ($E = 17$ keV) дозой 10^{17} cm^{-2} . *a* — ПЭМ изображение в темном поле; ТП 220; *b* — нанопоры в слое *a*-Si (светлое поле).

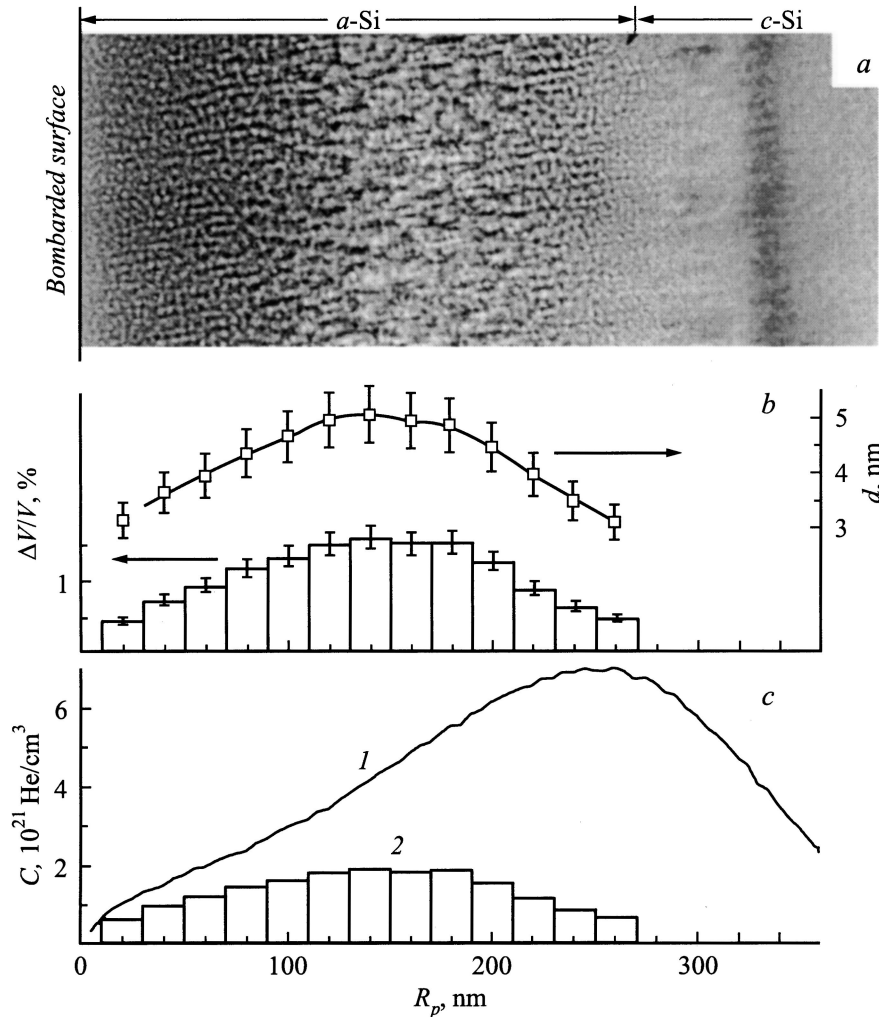


Рис. 3. *a* — линейно упорядоченные гелиевые поры в ионно-индуцированном аморфном слое после облучения тонкого кристалла Si толщиной 150 nm, дозой $4.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; *b* — изменение относительного объема $\Delta V/V$ и диаметра d нанопор вдоль проективного пробега R_p ионов He^+ в слое *a*-Si (в масштабе микрофотографии); *c* — расчетный профиль концентрации (C) гелия в тонком кристалле Si (при $t = 150 \text{ nm}$), облученном в торец дозой $4.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (1) и расчетная концентрация гелия в нанопорах (2).

формирование пор диаметром около 2 nm и плотностью около $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (рис. 2, *b*). Характерно, что данные нанопоры распределены в слое аморфного кремния не хаотично, а линейно упорядочены в направлении, совпадающем с направлением движения ионов.

При дальнейшем увеличении дозы облучения до $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ширина слоя аморфного Si увеличивается и включает бомбардируемую поверхность. На всех этапах облучения рост ширины аморфного слоя сопровождается зарождением новых нанопор в области аморфизации Si и их характерным линейным упорядочением в направлении пучка. Диаметр и плотность нанопор в области *a*-Si увеличиваются с дозой облучения, при этом вне аморфного слоя поры не образуются.

На рис. 3, *a* показана характерная картина формирования нанопор в слое аморфного кремния, индуцированным облучением тонкого кристалла в торец дозой $4.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Ширина слоя аморфного Si составляет

около 260 nm и соизмерима со средним проективным пробегом ионов He^+ в кремнии (при $E = 17 \text{ keV}$ $\langle R_p \rangle \approx 230 \text{ nm}$). Нанопоры наблюдаются по всей толщине аморфного слоя, хотя характер их пространственного распределения в нем неоднороден.

В начале и в конце пробега ионов (в слое *a*-Si) нанопоры имеют приблизительно одинаковые средний размер и плотность, соответственно около 3 nm и $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. При этом имеет место явное упорядочение нанопор в линейные цепочки, ориентированные перпендикулярно бомбардируемой поверхности. Нанопоры в достаточной степени регулярно распределены в цепочках со средним расстоянием между ними около 2 nm. Плотность цепочек нанопор на снимке около $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$.

В области пробега ионов, соответствующих начальному формированию аморфного слоя (на глубине около 170 nm), наблюдается образование нанопор с макси-

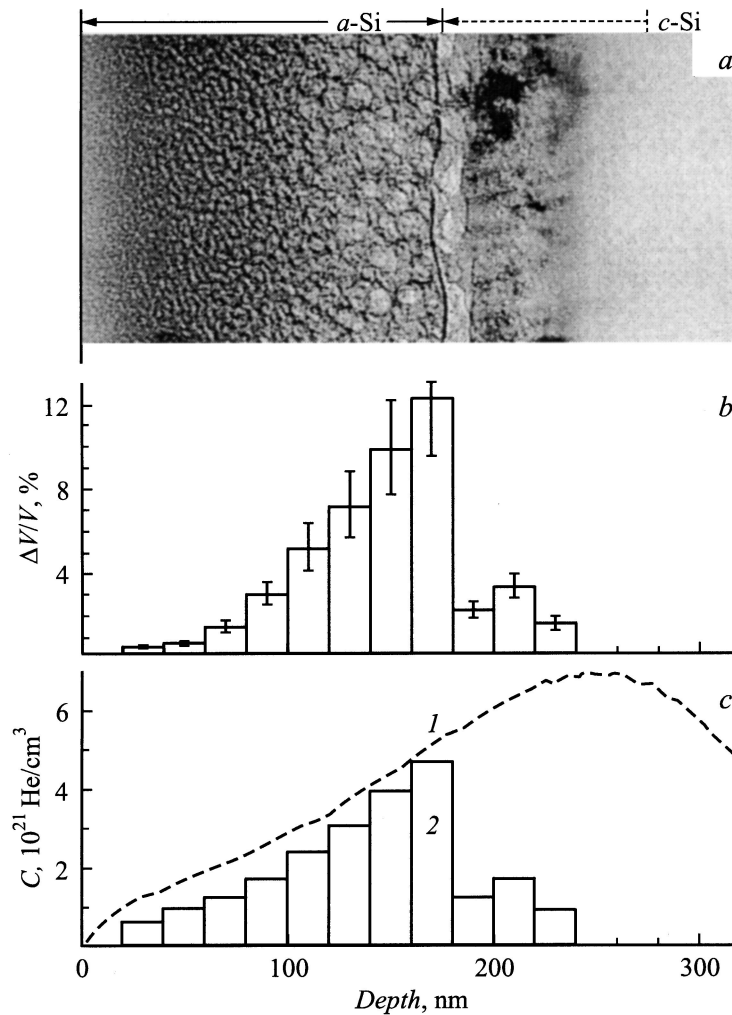


Рис. 4. *a* — поры в слое аморфного кремния в образце на рис. 3 после отжига при 600°C (пунктирными стрелками показано перемещение фронта эпитаксиальной рекристаллизации *a-Si*); *b* — изменение объема гелиевых пор по глубине (в масштабе микрофотографии); *c* — сравнение расчетной концентрации гелия в порах (2) с профилем концентрации имплантированного гелия (1).

мальным размером около 5 nm и наибольшим относительным объемом около 1.6% (рис. 3, *b*). В этой области вследствие повышенного объема нанопор их линейное упорядочение частично нарушается. Важно отметить, что расположение данной области с максимальными размером и относительным объемом нанопор не совпадает по глубине с областью наибольшей расчетной концентрации имплантированного гелия (рис. 3, *c*).

С целью выяснения природы наблюдаемых нанопор был проведен отжиг облученного образца кремния (дозой $4.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) при температуре 600°C и при скорости нагревания до данной температуры 15° s^{-1} .

В результате послерadiационного отжига слой аморфного Si в образце сохранился, однако его ширина уменьшилась до 180 nm из-за частичной эпитаксиальной рекристаллизации *a-Si* (рис. 4, *a*). В сохранившемся аморфном слое наблюдается рост пор, неоднородный по глубине. Средний диаметр пор изменяется от 3 nm

вблизи бомбардируемой поверхности до около 15 nm у границы аморфного слоя при существенно не изменившейся их плотности. Тем самым объем пор резко увеличивается по глубине от 0.5 до 12% (рис. 4, *b*). В кристаллической области образца в зоне пробега ионов He^+ поры в результате отжига так и не образовались.

Известно, что при отжиге объем вакансионных пор уменьшается или по крайней мере сохраняется. Газонаполненные поры при отжиге, наоборот, растут с увеличением их объема. Таким образом, наблюдаемое увеличение общего объема нанопор в слое *a-Si* при отжиге свидетельствует о том, что данные поры газонаполненные. Сохранение плотности пор указывает на отсутствие их миграции в условиях отжига и, следовательно, предполагает механизм их роста за счет присоединения к неподвижным порам либо термических вакансий, либо атомов гелия, либо одновременно вакансий и атомов He.

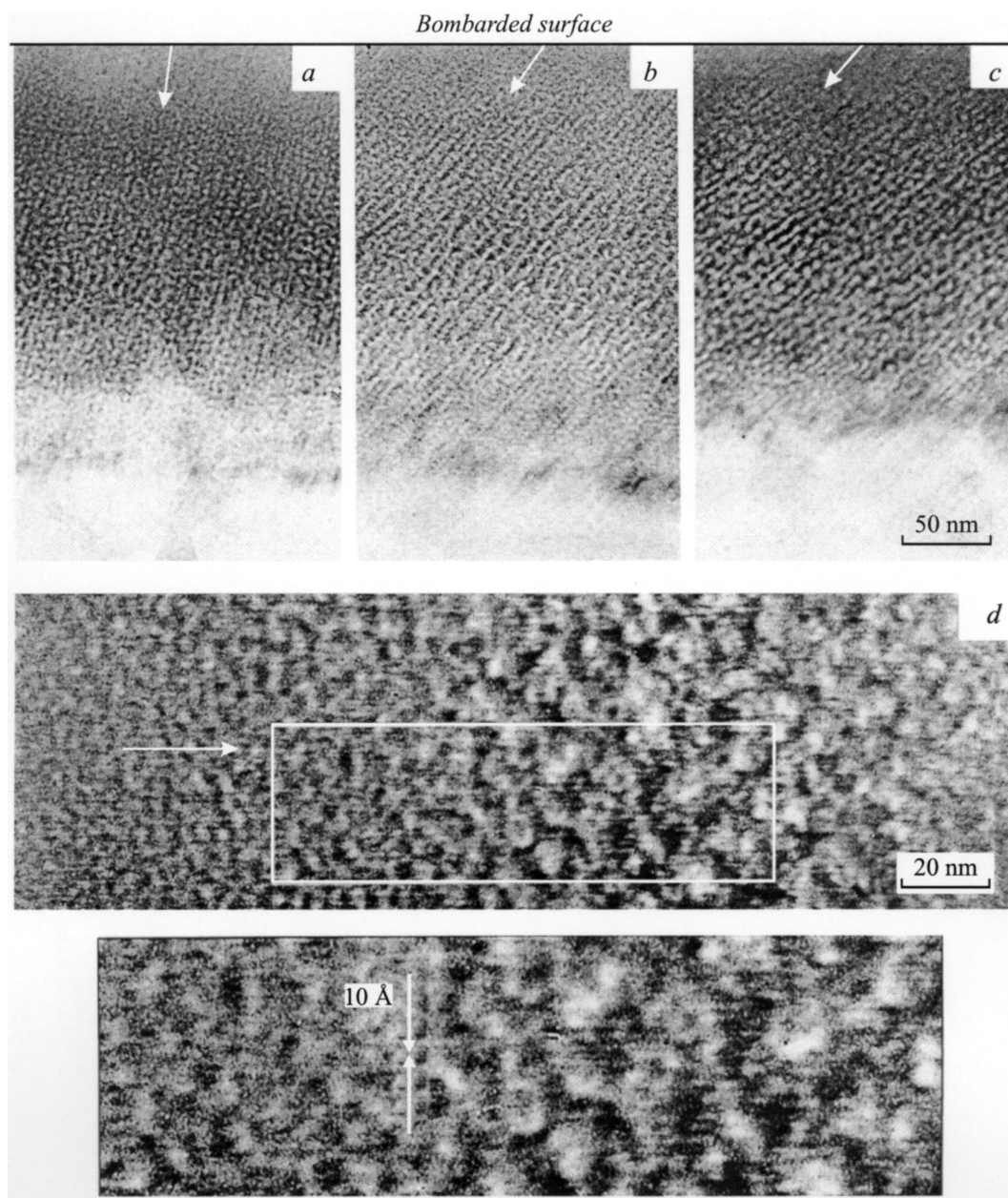


Рис. 5. Изменение направления линейного упорядочения цепочек гелиевых пузырьков в слое *a*-Si при наклонном падении пучка ионов гелия на бомбардируемую поверхность. $\alpha = 65$ (*a*), 45 (*b*) и 30° (*c*) (стрелка — направление пучка ионов). *d* — треки ионов He^+ с энергией 17 keV в аморфном Si, легированном гелием.

Однако неоднородность роста пор по глубине, в частности отсутствие изменений в размерах и плотности нанопор вблизи бомбардируемой поверхности, исключает участие в данном процессе термических вакансий, но указывает на механизм роста пор только за счет захвата порами атомов He из аморфной матрицы, естественно, при условии ее неоднородного легирования гелием по глубине.

Расчет количества атомов гелия в нанопорах после облучения (рис. 3, *c*), приведенный из условия механической стабильности гелиевой поры при пластической деформации матрицы $P = (2\gamma + Gb)/r$ [15], где P — давле-

ние в поре, $\gamma = 1400 \text{ dyn/cm}$ — поверхностная свободная энергия, $G = 40.5 \text{ GPa}$ — модуль сдвига, $b = 0.35 \text{ nm}$ — длина вектора Бюргера краевых дислокаций в Si, r — радиус поры с применением эмпирической изотермы для сверхплотного гелия при комнатной температуре [16] показал, что количество гелия в нанопорах значительно меньше по сравнению с его расчетной концентрацией в образце после имплантации.

Аналогичный расчет для случая послерадиационного отжига (рис. 4, *c*), в котором для пор диаметром более 10 nm использовалось условие равновесия $P = 2\gamma/r$, показал, что количество гелия в порах увеличилось

в сильно легированной гелием области аморфного слоя, хотя и не достигло расчетного уровня концентрации имплантированного гелия. По-видимому, в начальный период облучения, когда кремний сохранял свое кристаллическое состояние, атомы гелия имели возможность десорбироваться из тонкого образца.

Таким образом, из проведенного анализа следует, что в процессе облучения имплантированные атомы гелия сохраняются в аморфном Si как в нанопузырьках, так и в растворенном состоянии.

По нашему мнению, отсутствие пор в тонком кристаллическом кремнии может быть связано с десорбцией из него гелия в процессе облучения, например, по механизму радиационно-индуцированной миграции атомов гелия в кристаллическом Si [12]. В то же время невозможность подобного механизма в аморфном кремнии приводит к сохранению и накоплению всего имплантированного в *a*-Si гелия.

С целью проверки факта, что цепочки гелиевых пузырьков ориентированы в направлении ионного пучка, пластинки кремния были облучены под разными углами ($\alpha = 65, 45$ и 30°) падения пучка частиц к бомбардируемой поверхности ее торца. Соответствующие ПЭМ изображения (рис. 5, *a-c*) показывают, что направление упорядочения гелиевых пузырьков действительно совпадает с направлением ионного пучка, а следовательно, с преимущественным направлением движения частиц в образце. Этот факт указывает на то, что образование гелиевых пузырьков происходит, по-видимому, по ионным трекам.

Тщательное электронно-микроскопическое исследование данных образцов позволило зафиксировать в них наряду с цепочками нанопор другого рода протяженные линейные структурные особенности диаметром около 1 nm и линейной плотностью около 10^7 cm^{-1} , также ориентированные в направлении движения ионов He⁺ (рис. 5, *d*). Дополнительное ионное доутонение данных образцов показало, что эти особенности формируются в объеме облучаемого образца. Светлый (абсорбционный) контраст данных дефектных структур указывает на пониженную в них атомную плотность по сравнению с окружающей аморфной матрицей. Все это дало нам основание предположить, что наблюдаемые линейные структурные особенности сформировались вдоль треков ионов He⁺ и представляют собой цилиндрические каналы, возможно, заполненные атомами гелия.

Механизмы обнаруженных эффектов как формирования трекоподобных структурных особенностей при „сверхмалом“ выделении энергии в треке тормозящего иона He⁺ (менее 60 eV/nm), так и линейного упорядочения нанопузырьков в цепочки пока не ясны. Однако можно предположить существование процесса ионизационного обрыва ковалентных связей вдоль трека заряженной частицы и вызванный этим распад метастабильного твердого раствора гелия в аморфном кремнии с образованием вдоль трека цепочки газовых пузырьков.

Заключение

Из вышеописанных результатов следует выделить три важных и неожиданных обстоятельства.

1. Формирование гелиевых нанопор в тонких кристаллах Si происходит исключительно в слое аморфного кремния. Это связано с тем, что в аморфном кремнии в условиях облучения подвижность атомов гелия значительно ниже, чем в кристаллическом.

2. Развитие пористости сопровождается линейным упорядочением гелиевых нанопор в направлении движения ионов гелия во всей области ионно-индуцированного аморфного слоя.

3. Впервые обнаружено образование линейных структурных особенностей диаметром около 1 nm и плотностью около 10^7 cm^{-1} в насыщенном гелием аморфном кремнии в направлении движения ионов He⁺, которые интерпретированы как треки от низкоэнергетических ионов гелия.

Список литературы

- [1] *Raineri V., Fallica P.G., Percolla G., Battaglia A., Barbagallo M., Campisano S.U.* // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 78. P. 3727–3735.
- [2] *Ибрагимов Ш.Ш., Реутов В.Ф.* Способ изготовления тонких пластин кремния. А.С. СССР. № 1282757. А1. 1983.
- [3] *Agarwal Aditya, Haynes T.E., Venezia V.C., Holland O.W., Eaglesham D.J.* // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 72. P. 1086–1088.
- [4] *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57. P. 1046.
- [5] *Takagahara T. and Takeda K.* // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46. P. 15578–15581.
- [6] *Siegele R., Weatherly G.C., Haugen H.K., Lockwood D.J., Howe L.M.* // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 66. P. 1319–1321.
- [7] *Реутов В.Ф., Сохацкий А.С.* // Письма в ЖТФ. 2002. Вып. 14. С. 83–87.
- [8] *Raineri V., Coffa S., Saggio M., Frisina F., Rimini E.* // Nucl. Instr. and Meth. B. 1999. Vol. 47 (1–4). P. 292–297.
- [9] *Van Wieringen M. and Warmoltz N.* // Physica (Utrecht). 1956. Vol. 22. P. 849.
- [10] *Griffioen C.C., Evans J.H., de Jong P.C., van Veen A.* // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 1987. Vol. 28. P. 360–364.
- [11] *Alatalo M., Puska M.J., Nieminen R.M.* // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46. P. 12 806–12 809.
- [12] *Estreicher D., Weber J., Derecskei-Kovacs A., Marynick D.S.* // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. P. 5037–5044.
- [13] *Реутов В.Ф., Сохацкий А.С.* // Материаловедение. 1998. № 10. С. 6–9.
- [14] *Reutov V.F., Sohatsky A.S., Kutner V.B., Lebedev A.N.* // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 1999. Vol. 49. P. 319–324.
- [15] *Jäger W., Manzke R., Trinkaus H., Zeller R., Fink J., Crecelius G.* // Rad. Effects. 1983. Vol. 78. P. 315–325.
- [16] *Toullec R.Le., Loubeyre P. and Pinceaux J.-P.* // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 40. P. 2368–2378.