

P13-2015-31

М. Турек¹, А. Дроздзель¹, К. Пышняк¹,
А. Вуйтович¹, Е. Жук¹, Д. Мончка², Б. Словински²,
Ю. В. Юшкевич, Ю. А. Ваганов

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСОРБЦИИ He
ИЗ ОБРАЗЦОВ ДЕФЕКТНОГО КРЕМНИЯ

¹ Институт физики Университета им. М. Кюри-Склодовской, Люблин,
Польша

² Национальный центр ядерных исследований, Сверк, Польша

Турек М. и др.

P13-2015-31

Исследование явления термической десорбции He из образцов дефектного кремния

Сообщается об измерении ТДС гелия, имплантированного в образцы кремния. Энергия имплантации He составляла 90 кэВ (под углом 45°) при плотности потока 10^{16} см^{-2} . Кроме того, исследовалось влияние предварительной имплантации кремния (плотности потоков 10^{14} – 10^{16} см^{-2} , $E = 260 \text{ кэВ}$). Наблюдалась выходы He как из междоузлий/вакансий (пик β), так и из полостей (пик α или, точнее, полоса, состоящая, вероятно, как минимум из двух пиков). Пик α исчезает для потоков предварительной имплантации больше 10^{15} см^{-2} , тогда как пик β становится шире и сдвигается в область более высоких температур. Спектры ТДС набирались при различных скоростях нагрева в диапазоне 0,3–0,7 К/с. Энергия активации десорбции пика β для различных плотностей потоков предварительной имплантации определялась по методу Редхеда с учетом сдвига пика β .

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем им. В.П.Дзелепова ОИЯИ и в Институте физики UMCS (Люблин).

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2015

Turek M. et al.

P13-2015-31

Thermal Desorption of Helium from Defected Silicon

The TDS (thermal desorption spectroscopy) measurements of He implanted in silicon samples are reported. The He implantation energy was 90 keV (at a tilt of 45°) while the fluence was 10^{16} cm^{-2} . Additionally, the influence of Si preimplantation (fluences in the range 10^{14} – 10^{16} cm^{-2} , $E = 260 \text{ keV}$) was investigated. The He releases both from interstitials/vacancies (β peak) and from cavities (an α peak or rather a band consisting probably of at least two peaks) were observed. The α peak disappears for preimplantation fluences larger than 10^{15} cm^{-2} , while the β peak becomes broader and shifts toward higher temperatures. The TDS spectra were collected using heating ramp rates in the range 0.3–0.7 K/s. Desorption activation energy of the β peak for different preimplantation fluences was found using the Redhead analysis of the β peak shift.

The investigation has been performed at the Dzhelepov Laboratory of Nuclear Problems, JINR, and at the Institute of Physics, UMCS, Lublin.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2015

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на низкую реакционную способность, благородные газы могут значительно изменять свойства твердых тел [1], например, в результате образования пузырьков (заполненных газом полостей) при проведении ионной имплантации с высокой плотностью потока ($\sim 10^{16}$ см⁻² или более). Первоначально этот процесс изучался в металлах [2], но он происходит и в полупроводниках. Образование полостей в кремнии, наиболее важном материале для полупроводниковой промышленности, при имплантации He широко изучалось [3–8], так как скрытый слой полостей мог бы использоваться, например, для геттерирования примесей [9, 10].

Термодесорбционная спектроскопия (ТДС) широко применялась для изучения процессов образования полостей, а также выхода He из кремниевой матрицы. Особое внимание обращалось на такие факторы, как температура имплантации [6], температура отжига [4] или постимплантационные параметры [5]. Типичный спектр ТДС имеет два пика: один из них (β) наблюдается в случае более низких температур и отвечает за выход He, растворенного в Si (занимающего вакансии и междоузлия), другой пик (α) соответствует выходу из заполненных гелием пустот. Следует также отметить, что было предпринято несколько попыток моделирования процесса образования заполненных газом полостей и выхода газа [1, 11, 12].

В вышеупомянутых статьях энергии имплантации He были достаточно низкими (20 кэВ и ниже) [3–6] или в диапазоне мэВ [7, 8]. Авторы данной статьи решили восполнить пробел и использовать энергии, типичные для имплантатора Института физики в Люблине. Более того, влияние предварительной имплантации Si, которая вызывает различное количество дефектов в подповерхностных слоях образца, еще не исследовалось.

Работа содержит краткое описание оборудования, используемого для ТДС-измерений, и экспериментальных методов исследования. Также представлены рамановские спектры предварительно имплантированных образцов, чтобы показать рост (с увеличением плотности потока Si⁺) аморфизации образцов. Представлены спектры ТДС He, собранного из образцов, предварительно имплантированных ионами Si⁺ с различными плотностями потоков. Для анализа сдвига пика с увеличением скорости нагрева, который позволяет определить энергию активации десорбции, применяется метод Редхеда. Показано увеличение энергии активации, соответствующей β -пику, с ростом плотности потока предварительной имплантации.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Конструкция ТДС-спектрометра описана в работе [13], здесь же для полноты картины приводятся лишь основные моменты. Цилиндрическая вакуумная камера, содержащая нагреватель образца, соединяется с квадрупольным масс-спектрометром, вакуумметром, электропитанием и другим оборудованием. Нагреватель образца (HTR1002 Voralectric, Momentive, Стронгвилл, США) защищен экранами из молибденовых пластин толщиной 0,5 мм, а также более толстых пластин на дне из нержавеющей стали толщиной 2 мм. Нагреватель питается программируемым источником питания EA-PS 8000T (EA-Electro-Automatik GmbH, Фирзен, Германия), позволяющим проводить нагрев с различными профилями и скоростями до 1600 К. Температура образца измерялась при помощи термопары К-типа, подключенной через блок накопителя данных/коммутатор Hewlett-Packard 34970A к персональному компьютеру, который контролирует всю систему. Имеется также дополнительный бесконтактный режим измерения температуры при помощи пирометра, головка которого размещена над образцом. Программируемый источник питания и измерение температуры контролировались специально написанной программой, использующей алгоритм PID [14]. Схема спектрометра термической десорбции показана на рис. 1.

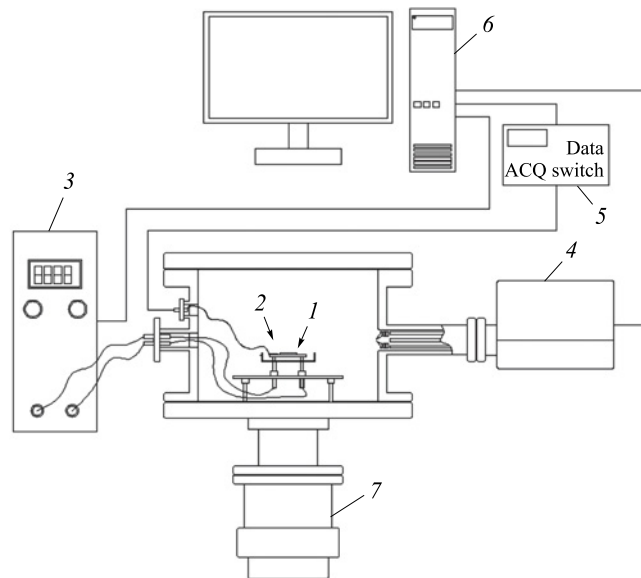


Рис. 1. Схема экспериментального оборудования: 1 — нагреватель образца; 2 — термопара; 3 — программируемый блок питания; 4 — квадрупольный масс-спектрометр; 5 — коммутатор сбора данных; 6 — микрокомпьютер; 7 — турбомолекулярный вакуумный насос

Рабочее давление $2 \cdot 10^{-7}$ мбар, которое поддерживалось в течение всех измерений, обеспечивалось турбомолекулярным вакуумным насосом. Не, выходящий из нагретого образца, регистрировался квадрупольным масс-спектрометром QMG220 (Pfeiffer Vacuum, Аслар, Германия), контролируемым программным обеспечением Quadera™.

Подложки из (100) ориентированного кремния с примесью бора имплантировались ионами Si^+ при помощи имплантатора ионов Института физики (Люблин), снабженного ионным источником переменного-дугового разряда с испарителем [15–19]. Энергия имплантации составляла 260 кэВ, при этом плотность ионного тока была приблизительно 1 мкА/см^2 . Три плотности потока имплантации (10^{14} , 10^{15} и 10^{16} см^{-2}) были выбраны для того, чтобы внести различное количество дефектов в поверхностный слой образца. Как видно

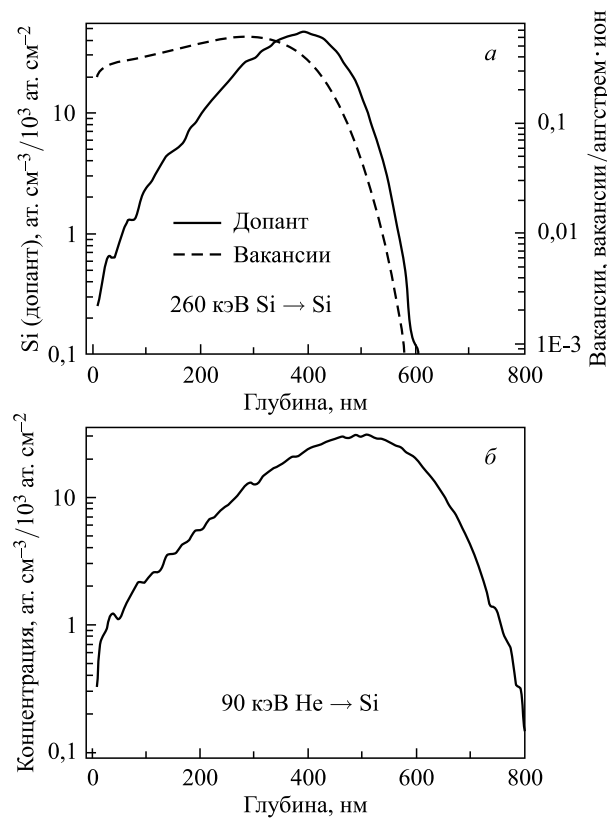


Рис. 2. Глубина профилей примеси и вакансий, введенных в образец кремния во время предварительной имплантации (а), и глубина профиля имплантированного He (б). Результаты получены с использованием кода SRIM

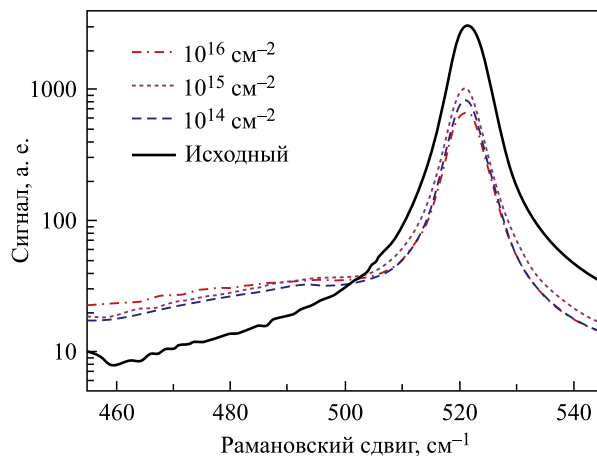


Рис. 3. Рамановские спектры образцов кремния, имплантированных ионами Si^+

из результатов SRIM [20], показанных на рис. 2, *а*, толщина слоя дефектов равна ~ 400 нм. Различная степень аморфизации образцов подтверждается данными, показанными на рис. 3. На нем представлены рамановские спектры, полученные при помощи лазера с длиной волны 514 нм для предварительно имплантированных и исходных образцов. Измерения выполнялись при помощи рефлексного рамановского спектроскопа (Renishaw, Великобритания). Можно видеть рост высоты аморфной полосы кремния вблизи 480 см^{-1} , тогда как пик кристаллического кремния ($\sim 521 \text{ см}^{-1}$) уменьшается с плотностью потока.

Затем образцы имплантировались ионами He^+ с энергией 90 кэВ, падающими под углом 45° . Параметры имплантации выбирались таким образом, чтобы ввести гелий сразу под нарушенный слой (см. рис. 2, *б*). Профиль глубины He частично перекрывает нарушенный слой.

РЕЗУЛЬТАТЫ

ТДС-спектрометр прокаливался непосредственно перед измерениями для максимально возможного удаления остаточных газов. Образец нагревался по изохронной схеме:

$$T(t) = T_0 + \beta t, \quad (1)$$

где T_0 — комнатная температура и β — скорость нагрева. Использовались три скорости нагрева: 0,3, 0,5, 0,7 К/с. Кроме того, в случае исходного источника использовалась скорость нагрева 0,1 К/с. Образец нагревался до 1300 К. Масс-спектрометр регистрировал сигнал, соответствующий массе He (4 а. е. м.).

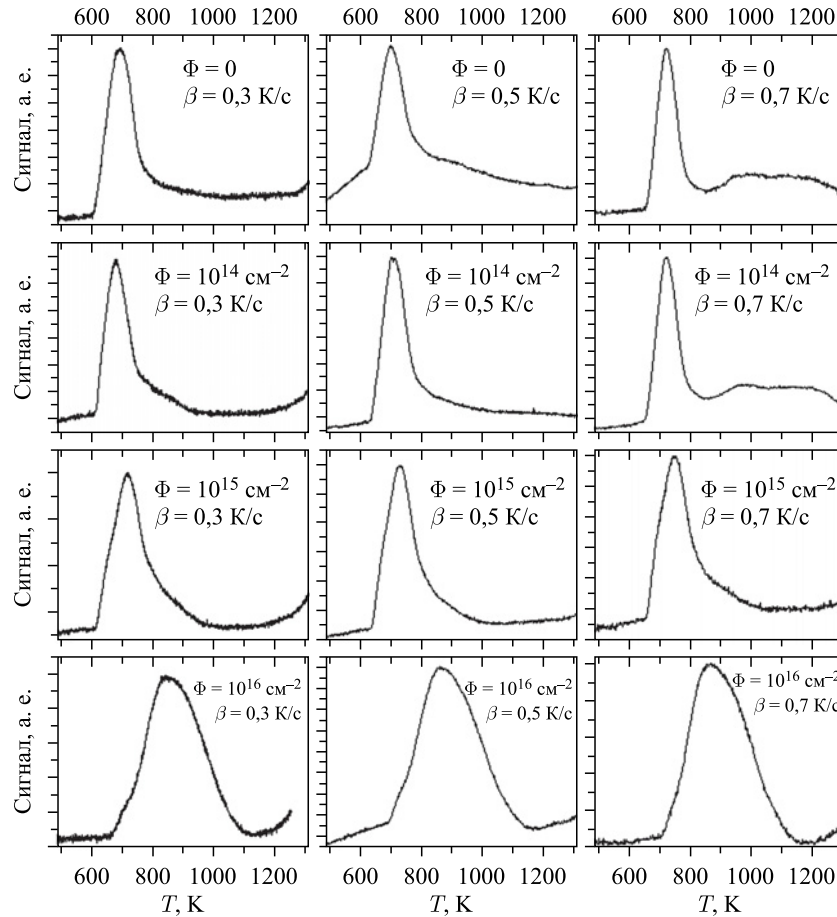


Рис. 4. Спектры ТДС Ne, вышедшего из образцов Si, измеренные при разных скоростях нагрева

Полученные спектры ТДС собраны на рис. 4. Пик β , соответствующий выходу атомов Ne, растворенных в объеме кремния (занимающих вакансии и междоузлия), наблюдается для всех образцов. Его ширина увеличивается с ростом потока Si^+ : от ~ 100 К для исходных ($\Phi = 0$) образцов и до более 200 К для образцов, имплантированных с максимальной плотностью потока. Это, наиболее вероятно, эффект энергетической неоднородности дефектов [5], вызванных бомбардировкой ионами Si^+ . Наблюдается также сдвиг пика β в область более высоких температур с ростом плотности потока Si^+ : от ~ 720 К для $\Phi = 0$ до ~ 880 К для $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в случае, когда образец облучается с максимальной плотностью потока. Отметим, что

Положение пика β и энергия активации десорбции для различных плотностей потоков предварительной имплантации

$\Phi = 0$ (недефектный)			$\Phi = 10^{14} \text{ см}^{-2}$		
β , К/с	T_p , К	Q , эВ	β , К/с	T_p , К	Q , эВ
0,7	720	$0,97 \pm 0,11$	0,7	723	$0,82 \pm 0,04$
0,5	704		0,5	706	
0,3	694		0,3	684	
0,1	647		0,1	—	
$\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$			$\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$		
β , К/с	T_p , К	Q , эВ	β , К/с	T_p , К	Q , эВ
0,7	752	$1,0 \pm 0,23$	0,7	880	$1,3 \pm 0,13$
0,5	731		0,5	868	
0,3	716		0,3	843	
0,1	—		0,1	—	

положения пика β для всех образцов приведены в таблице. Сдвиг пика β с изменением плотности потока Si наблюдается для всех скоростей нагрева.

Также наблюдается сдвиг пика β с изменением скорости нагрева, что позволяет определить энергию активации десорбции по методу Редхеда [21]. В случае первого порядка процесса уравнение Поляни–Вигнера имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = -\gamma n \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (2)$$

где n — поверхностная концентрация адсорбированных молекул; k — константа Больцмана; Q — энергия активации десорбции и γ — предэкспоненциальный множитель.

Принимая линейную схему нагрева и обозначая температуру, соответствующую максимуму пика β , как T_p , можем получить из условия $d^2n/dt^2 = 0$ соотношение

$$\frac{1}{T_p} = \frac{k}{Q} \ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) + \frac{k}{Q} \ln\left(\gamma \frac{k}{Q}\right). \quad (3)$$

Таким образом, энергия активации диффузии может быть получена из наклона кривой зависимости $1/T_p$ от $\ln(T_p^2/\beta)$. Результаты расчетов для различных плотностей потоков Si^+ также представлены в таблице. Можно видеть увеличение энергии активации пика β с количеством дефектов, вносимых предварительной имплантацией. Энергия активации, измеренная для большинства дефектных образцов, на $\sim 30\%$ выше, чем исходных ($\Phi = 0$). Измеренные величины близки к величинам в других работах [1, 5].

Также наблюдался выход He из полостей. Это были широкие и низкие α -полосы по сравнению с острыми и четкими пиками, наблюдаемыми в [3–5]. Меньшую высоту пика, полученного в данном эксперименте, можно объяснить двумя факторами: 1) доза имплантации в два раза меньше, чем в работах [4, 5]; 2) энергия имплантации значительно выше, чем в работах [4, 5], следовательно, рабочий диапазон приблизительно в два раза больше. Оба этих фактора говорят о том, что число полостей с He на единицу поверхности в данных экспериментах гораздо меньше. Таким образом, сигнал от выхода He из полостей слабее.

Остается открытым вопрос о том, сколько пиков соответствует выходу из полостей: один, но очень широкий пик или, скорее, два пика на ~ 950 и ~ 1150 К. В течение предыдущих экспериментов всегда сообщалось об одиночном пике α , хотя он был найден для разных температур [1, 3, 6]. Выход α наблюдается для самых высоких скоростей нагрева. Принимая во внимание асимметричную форму пика β для $\beta = 0,5$ К/с, можно предположить, что пик α сдвинут в область более низких температур и частично перекрывается с выходом β . Пик α также исчезает с ростом плотности потока предварительной имплантации Si, и становится невидимым для $\Phi = 10^{15}$ см $^{-2}$. Это может происходить вследствие того, что увеличение беспорядка нарушает внутренние четкие грани [1] заполненных гелием полостей, понижая потенциальный барьер и, следовательно, обеспечивая выход He при низких температурах.

ВЫВОДЫ

Представлены измерения ТДС выхода гелия из имплантированных гелием образцов кремния ($E = 90$ кэВ, угол 45°). Образцы кремния были предварительно имплантированы ионами Si^+ ($E = 260$ кэВ) с плотностями потоков 10^{14} , 10^{15} и 10^{16} см $^{-2}$ для того, чтобы внести различное количество дефектов в подповерхностный слой толщиной ~ 400 нм. Было обнаружено два вида выхода He: один из содержащих He вакансий/междоузлий (пик β) и другой, соответствующий выходу из полостей (пик α). Пик α исчезает для образцов, поврежденных использованием потоков Si^+ с плотностями выше 10^{15} см $^{-2}$. Выход из полостей наблюдается как отдельный, но очень широкий пик только для самой высокой скорости нагрева $0,7$ К/с. Форма спектров ТДС предполагает возможность того, что выход α состоит более чем из одного пика. Эта гипотеза должна быть детально исследована с использованием различных скоростей нагрева и/или энергий имплантации. Ширина пика β увеличивается с плотностью потока предварительной имплантации Si, так как растет энергетическая неоднородность вызванных дефектов. Изменения энергии активации пика β с плотностью потока предварительной имплантации Si определялись по методу Редхеда. Энергия активации недефектных образцов

составляет 0,97 эВ (хорошее согласие с литературными данными) и вырастает до 1,3 эВ для $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Charaf Eddin A., Pizzagalli L. // J. Phys. Cond. Matter. 2012. V. 24. P. 175006.
2. Trinkaus H., Singh B. N. // J. Nucl. Mater. 2003. V. 323. P. 229.
3. Griffioen C. C. et al. // Nucl. Instr. Meth. B. 1987. V. 27. P. 417.
4. Corni F. et al. // Mat. Sci. Eng. B. 2000. V. 71. P. 207.
5. Cerofolini G. F. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 10183.
6. Oliviero E. et al. // Phys. Lett. 2002. V. 81 P. 4201.
7. Godey S. et al. // Mat. Sci. Eng. B. 2000. V. 73. P. 54.
8. Desgardin P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 3231.
9. Raineri V., Fallica P. G., Libertino S. // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. P. 3727.
10. Raineri V., Saggio M., Rimini E. // J. Mater. Res. 2000. V. 15. P. 1449.
11. Hasanuzzaman M., Haddara Y. M., Knights A. P. // J. App. Phys. 2012. V. 112. P. 064302.
12. Pizzagalli L., David M., Bertolus M. L. // Mod. Simul. Mater. Sci. Eng. 2013. V. 21. P. 065002.
13. Drozdziel A. et al. // Acta Phys. Pol. A. 2014. V. 125. P. 1400.
14. Ang K. H., Chong G. // IEEE Transactions on Control Systems Technology. 2005. V. 13. P. 559.
15. Turek M. et al. // Nucl. Instr. Meth. B. 2011. V. 269. P. 700.
16. Turek M. et al. // Instr. Exp. Tech. 2012. V. 55. P. 469.
17. Turek M. et al. // Nucl. Instr. Meth. A. 2011. V. 654. P. 57.
18. Turek M. et al. // Rev. Sci. Instr. 2009. V. 80. P. 043304.
19. Turek M. et al. // Przegląd Elektrotechniczny. 2010. V. 86(5). P. 193.
20. Ziegler J. F., Ziegler M. D., Biersack J. P. // Nucl. Instr. Meth. B. 2010. V. 268. P. 1818.
21. Redhead P. A. // Vacuum. 1962. V. 12. P. 203.

Получено 27 апреля 2015 г.

Редактор *Е. В. Сабеева*

Подписано в печать 10.06.2015.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,68. Уч.-изд. л. 0,84. Тираж 245 экз. Заказ № 58562.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/