

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ ДЛЯ УПРАВЛЯЕМОГО ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ЗА СЧЕТ НАПРАВЛЕННОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ И ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ОПРЕДЕЛЕННОГО СОРТА

Б. А. Гурович, К. Е. Приходько, Е. А. Кулешова, К. И. Маслаков, Д. А. Комаров*

*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 17 декабря 2012 г.

Статья является продолжением публикаций [1–12], посвященных развиваемому авторами направлению — расширению возможностей радиационных методов управляемого изменения атомного состава и свойств тонкопленочных материалов. Рассматриваемые эффекты положены в основу двух новых методов: метода селективного соединения атомов и метода селективного замещения атомов. Указанные изменения атомного состава реализуются при облучении смешанными пучками, состоящими из протонов и других ионов, энергия которых достаточна для смещения атомов, входящих в состав исследуемых материалов. В статье приводятся экспериментальные данные, которые показывают, что изменения химического состава тонкопленочных материалов, обусловленные облучением ионными пучками смешанного состава, реализуются за счет механизмов, принципиально отличающихся от известных механизмов, контролирующих соответствующие химические реакции в тех же материалах. В работе показано, что эти радикальные отличия обусловлены, прежде всего, смещением атомов материала под действием облучения за счет воздействия ускоренных ионов, т. е. имеют чисто радиационную природу. В работе на широком классе материалов экспериментально продемонстрирована возможность новых методов создания композитных структур, состоящих из областей с локально измененными химическим составом и свойствами.

DOI: 10.7868/S0044451013060062

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется разработке новых технологических подходов, позволяющих контролируемым образом создавать наноразмерные элементы для применений в области нанoeлектроники, фотоники, биотехнологий и т. п. [1–11]. Авторы данной статьи в течение ряда лет развивают радиационные методы направленного преобразования атомного состава и свойств веществ под действием облучения ускоренными частицами [1–11]. Эти методы позволяют контролируемым образом селективно осуществлять изменения атомного состава в тонкопленочных материалах. Первый из них — метод селективного удаления атомов (СУА) — позволяет изменять атомный

состав материала за счет управляемого удаления определенного сорта атомов из двух- или многоатомных веществ [12, 13]. В последние годы авторам удалось показать, что в рамках развиваемых ими методов возможно также управляемое селективное соединение или замещение атомов определенного сорта в различных материалах. Это позволило значительно расширить потенциальные возможности локального изменения состава, структуры и свойств материалов с целью создания функциональных элементов различного назначения. Развиваемым методам селективного изменения атомного состава свойствен ряд существенных достоинств, к которым можно отнести возможность создания элементов требуемых форм и размеров (с минимальными размерами около 10–15 нм), высокую производительность процесса, возможность параллельного (одновременного) преобразования локального состава и свойств в нескольких слоях многослойных

*E-mail: kirill@irmrnt.kiae.ru

тонкопленочных структур, что обеспечивает совмещение элементов в различных слоях многослойной структуры на уровне нескольких нанометров.

Механизмы, которые определяют радиационно-индуцированные эффекты изменения состава одноатомных веществ и химических соединений, находящихся в различных агрегатных состояниях, могут иметь и разную природу. Так, например, изучение эффектов изменения химического состава под облучением для химических соединений, находящихся в газообразном или жидком состояниях, позволило установить химическую природу этих эффектов. Соответствующая область знания относится к радиационной химии. В ряде работ по радиационной химии (см. обзоры работ в книгах [14, 15]) выявлены наиболее значимые закономерности соответствующих изменений химического состава. В этих работах показано, что для химических реакций в условиях облучения высокоэнергетическими частицами или гамма-квантами характерно увеличение скорости процессов, которое обусловлено различными типами возбуждений, ионизацией, смещением атомов и т. п. Существенно при этом, что температурные зависимости скорости химических процессов описываются законом Аррениуса [14, 16].

Иные ситуации могут возникать при облучении в поверхностных слоях твердых тел или в тонкопленочных материалах. Так, при облучении ускоренными ионами ряда материалов [17] было показано, что физическое распыление может приводить к радикальным изменениям химического состава облучаемых материалов за счет разницы скоростей распыления атомов, из которых они состоят. Эффектам физического распыления под действием облучения свойственна селективность, которая обусловлена различиями в передаваемой и пороговой энергиях для атомов разного сорта, входящих в состав материалов и, в том числе химических соединений. Глубина зоны изменения состава при селективном физическом распылении составляет несколько атомных слоев и соответствует глубине, с которой легко распыляемые атомы, получающие достаточный импульс в направлении внешней поверхности, могут покинуть материал без существенного обмена энергией с другими атомами.

Эффекты радикального изменения состава материалов под действием облучения легкими ионами [1–12] наблюдались на глубины до 100 нм и более. Это обусловлено тем, что в основе наблюдаемых эффектов лежит не физическое распыление, а радиационно-стимулированная диффузия смеща-

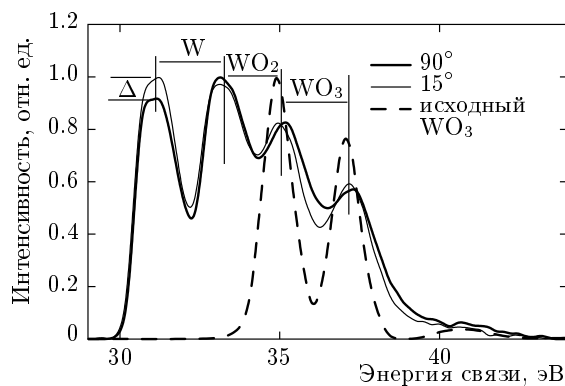


Рис. 1. Эволюция РЭС-линии вольфрама в результате облучения оксида WO_3 ионами гелия с энергией 0.1 кэВ (съемка спектра под углом 90° соответствует максимальной глубине выхода фотоэлектронов, под углом 15° — тонкому поверхностному слою). Сравнение спектров, снятых под разными углами, показывает, что восстановленный в этих условиях вольфрам сосредоточен вблизи внешней поверхности пленки

емых под облучением атомов из зоны повреждения к поверхности материала и последующее испарение в вакуум. При этом максимальная глубина зоны изменения химического состава материалов определяется не глубиной выхода легко распыляемых атомов в направлении поверхности, а длиной проективного пробега ионов пучка в облучаемом материале [18]. Важно отметить, что как для эффектов изменения химического состава в процессе облучения, рассматриваемых авторами, так и для физического распыления характерна селективность, поскольку трансформация состава происходит за счет атомов в соединении, которые под действием облучения смещаются с наибольшей скоростью (в работах авторов это всегда наиболее легкие атомы в соединении, так как при облучении всегда использовались легкие ионы).

Отметим три важных обстоятельства, отличающих эффекты селективного изменения атомного состава, рассматриваемые авторами, от эффектов изменения химического состава, рассматриваемых в радиационной химии.

Во-первых, природа эффектов селективного изменения атомного состава имеет в своей основе физический характер (как и в случае изменений химического состава за счет селективного распыления). Это убедительно подтверждается тем, что эффекты селективного удаления атомов из двух- или многоатомных соединений наблюдались авторами при облучении материалов ионами инертных газов, на-

пример, гелия [12] и аргона. При облучении оксида вольфрама в обоих последних случаях методами РФЭС-анализа было установлено наличие чистого вольфрама в слое с толщиной равной глубине выхода фотоэлектронов, что существенно превышает глубину физического распыления (рис. 1). На рис. 1 показана эволюция РФЭС-линии вольфрама в результате облучения оксида WO_3 ионами гелия с энергией 0.1 кэВ. Как видно на рис. 1, облучение ионами гелия вызывает восстановление металлического вольфрама из оксида.

Во-вторых, как будет показано далее, для эффектов селективного соединения и замещения атомов характерно нарушение закона Аррениуса, проявляющееся в увеличении скорости изменения состава при понижении температуры облучения.

В-третьих, для реализации образования новых химических соединений внутри твердого тела определяющими являются процессы накопления вакансий в объеме облучаемого материала, что необходимо для аккомодации изменений объема материала, сопровождающих образование оксидов, или изменения состава соединений при замещении в них части атомов.

Для реализации ряда востребованных технологических процессов в многослойных тонкопленочных структурах с целью создания функциональных наноэлементов различного назначения необходимо развитие методов управляемого изменения состава и свойств материалов, которым свойственна не только высокая селективность при изменении атомного состава, но также и высокая пространственная селективность. Последнее подразумевает возможность управляемого изменения глубины обработки и снижения толщины резистивных масок при создании в них литографических структур с предельно малыми размерами и предельно высокими плотностями. Именно для решения подобных задач авторы в течение ряда лет развивают методы селективного изменения атомного состава материалов с использованием ускоренных протонов. Наименьшая среди ионов масса протонов обеспечивает в большинстве случаев большие различия в скоростях смещения легких атомов (например, азота, кислорода и др.) по сравнению с другими атомами в двух- или многоатомных материалах, что предопределяет большую селективность эффектов изменения химического состава. Помимо этого, уменьшение энергии протонов во многих случаях позволяет увеличить селективность за счет исключения смещений более тяжелых атомов в облучаемых материалах. Одновременно с этим снижение энергии протонов

позволяет управлять толщиной слоев материала, в которых осуществляется изменение химического состава, а также уменьшает минимальную защитную толщину резистивных масок, что способствует достижению больших плотностей и снижению предельно достижимых размеров формируемых через маски элементов. В конечном итоге, это обеспечивает повышение пространственной селективности развиваемых методов.

Разработка в конце XX века технологии «smart-cut» [19] для создания тонких слоев монокристаллического кремния, электрически изолированного от монокристаллической подложки, инициировала экспериментальные работы по изучению воздействия облучения протонами на монокристаллический кремний. Было показано, что облучение монокристаллического кремния протонами с энергией 50–150 кэВ до дозы около 10^{17} см⁻² и последующий отжиг при температуре 500 °С инициируют процесс разрушения пластины в зоне, отстоящей от поверхности на несколько десятков микрон [20]. Как показали проведенные исследования микроструктуры кремния после проведения облучения протонами с энергией 100 кэВ до дозы $3 \cdot 10^{16}$ см⁻², процесс разрушения обусловлен образованием скоплений имплантированного водорода в газонаполненные пузыри, интенсивный рост которых начинается уже на ранних этапах отжига в температурном интервале (500–750 °С) [21]. При этом авторы работы [21] подчеркивают возможность формирования таким способом тонкого дефектного слоя, по которому происходит отделение верхней части пластины, в зоне максимума распределения имплантированного водорода в кремний. При этом очевидно, что водород в процессе образования газонаполненной пористости интенсивно взаимодействует с радиационными дефектами, в первую очередь, вакансиями, которые залегают по глубине зоны облучения вблизи области залегания имплантированного водорода. Близость максимумов распределения имплантированного водорода и максимума радиационной повреждаемости кремния является следствием хорошо известного явления радиационной физики твердого тела, когда максимальные повреждения ионы производят в конце своего пробега в материале, поскольку в этот момент большая часть энергии передается на малых длинах пробега за счет упругих столкновений с атомами мишени. По существу, можно сказать, что технология «smart-cut» по своей сути является в чистом виде радиационной технологией модификации микроструктуры кремния, основан-

ной на взаимодействии радиационных дефектов, созданных под действием протонного облучения, с имплантированным водородом.

Было замечено [22], что предварительное облучение монокристаллического кремния пучками протонов с энергией 50 кэВ и 80 кэВ до дозы около 10^{15} см⁻² увеличивает скорость и глубину стандартного термического окисления кремния (в парах воды при $T = 1100$ °C). При этом наблюдается немонотонный профиль окисления кремния по глубине пластины, когда максимум оказывается расположенным примерно в два раза ближе к поверхности, чем расчетный максимум профиля распределения имплантированного водорода. Авторы работы [22], обсуждая наблюдаемые эффекты, ссылаются на аморфизацию кремния под облучением, что, однако, не может объяснить увеличение скорости окисления после имплантации водорода, поскольку образование аморфного гидрогенизированного кремния при облучении протонами хотя и имеет место (данные по низкоэнергетичному облучению [23]), но он, как известно [24], характеризуется пониженной скоростью окисления по сравнению с монокристаллическим кремнием. Кроме этого, несоответствие максимумов профилей распределения водорода и окисленного кремния, по-видимому, указывает на механизм окисления кремния, не связанный напрямую с распределением имплантированного водорода.

Окисление кремния при его обработке ионными пучками также привлекало внимание исследователей. Известна работа [25], в которой наблюдалось образование слоя оксида кремния стехиометрического состава толщиной 10–15 нм после облучения монокристаллического кремния протонами с энергией 0.3 кэВ до дозы около $1.7 \cdot 10^{18}$ см⁻². По мнению авторов работы [25], окисление происходило в результате взаимодействия кислорода из воздуха или остаточных газов с кремнием, аморфизированным в результате обратного выхода имплантированного водорода из кремния в процессе облучения. Из выводов авторов указанной работы неясно, в связи с чем происходит окисление кремния при комнатной температуре на всю глубину аморфизации (10–15 нм), даже если она имеет место при использованных параметрах облучения.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что наблюдаемые различными авторами эффекты образования оксида кремния под действием облучения, в частности, протонами, не нашли, на наш взгляд, полноценного объяснения, поскольку авторы работ не всегда контролировали важные параметры облучения, в частности, состав ионного

пучка.

Настоящая работа посвящена демонстрации общего подхода рассмотрения процессов, протекающих в результате воздействия на материалы ионных пучков смешанного состава, которые, по нашему мнению, позволяют как переосмыслить данные, полученные ранее другими авторами, так и разработать новые подходы использования ионного облучения для контролируемой модификации свойств веществ.

В данной работе предлагаются механизмы радиационно-стимулированных эффектов изменения состава тонкопленочных материалов под воздействием ускоренных ионов за счет селективного соединения атомов (САС) и селективного замещения атомов (СЗА). Новые методы изменения атомного состава позволяют контролируемым образом создавать внутри тонкопленочных материалов области с радикально измененным химическим составом и свойствами за счет присоединения соответствующих атомов, содержащихся в составе использованных ионных пучков (САС) или так же радикально изменять атомный состав за счет замены одних атомов, входящих в состав исходных соединений, на другие, приносимые ионным пучком (СЗА).

Изучаемые в работе радиационные способы модификации атомного состава веществ включают воздействие на выбранные участки исходного вещества потоков ускоренных частиц смешанного состава: ионов водорода, с энергией, достаточной для создания радиационных повреждений в исходном веществе, и ионов, которые требуется ввести в состав формируемого химического соединения. В результате такого облучения инициируется процесс создания нового химического соединения в зоне генерации радиационных дефектов (САС) или замены атомов исходного химического соединения на новые атомы, содержащиеся в ионном пучке (СЗА). В последнем случае удаление атомов, составляющих исходное химическое соединение, реализуется по механизму селективного удаления атомов (СУА) [1, 12]. Отличительной особенностью протекания процессов САС и СЗА является возможность их реализации на всю глубину проективного пробега протонов при данной энергии, что существенно превышает величину пробега ионов, формирующих новые химические соединения.

Создание композитных (паттернированных) структур — локальных областей произвольной геометрии материала с иными химическим составом и свойствами (по отношению к исходному материалу) за счет использования методов се-

лективного изменения атомного состава может осуществляться «позитивным» и «негативным» способами. В первом случае облучению ускоренными частицами через маску подвергаются участки, где необходимо добиться требуемого изменения химического состава и свойств, для придания им определенных функциональных возможностей. Например, позитивный способ использовался при создании паттернированной магнитной среды из кобальтовых магнитных однодоменных битов в немагнитной матрице на основе оксида кобальта за счет СУА при протонном облучении [1–3].

Негативный способ целесообразно использовать в тех случаях, когда исходный материал обладает заданными уникальными свойствами и структурой, которые необходимы для создания требуемых функциональных элементов. В этом случае участки материала, где будут создаваться требуемые функциональные элементы, облучению не подвергаются, сохраняя благодаря этому исходное совершенство и свойства, а облучению через маску подвергается окружающая матрица. Примером подобной ситуации может быть использование в качестве исходного вещества монокристалла кремния при создании монокристаллических кремниевых нанопроводов в матрице из оксида кремния, без использования пластин с кремнием на диэлектрике [26]. Следует ожидать, что физические свойства (в первую очередь, подвижность носителей) подобных монокристаллических наноземельных элементов будут существенно лучше, чем у аналогичных поликристаллических структур. В подобных случаях негативный способ открывает дополнительные возможности при создании ряда функциональных элементов методом селективного изменения атомного состава.

Облучение материалов при достаточной энергии используемых частиц сопровождается рядом эффектов, имеющих нехимическую природу, таких как смещение атомов и образование точечных и иных дефектов. Эти эффекты создают условия для протекания химических реакций, возможных в некоторых случаях и в отсутствие облучения, но только при существенно более высоких температурах. Принципиальная реализуемость таких химических реакций при температурах, близких к комнатной, расширяет возможности направленного создания композиционных наноструктур произвольной геометрии.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для исследования были выбраны пленки исходных веществ Al, Ti, Cr, Zr, Nb, а также нитридов

AlN, TiN, CrN, ZrN, GaN и NbN, изготовленные на подложках из монокристаллического кремния: в первом случае — методом вакуумного распыления чистых металлов ионами криптона, во втором — в атмосфере азота. Используемые образцы Si, Si₃N₄ и GaN были вырезаны из стандартных пластин, используемых в полупроводниковой промышленности.

Облучение образцов проводилось ускоренными ионами в вакуумных установках, которые извлекались из плазменного разряда путем подачи потенциала смещения на облучаемые образцы. Плазменный разряд создавался как с применением скрещенных электрического и магнитного полей, так и с помощью высокочастотного электрического поля. Состав пучка подбирался путем контроля давления специально напускаемых в установку газов (H₂, O₂) или за счет использования, помимо ускоренных протонов, остаточных газов в установке.

Исследования исходных и облученных образцов проводились методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), в том числе, с применением послойного анализа путем травления поверхности образцов ионами аргона.

Фотоэлектронные спектры были получены на электростатическом спектрометре МК II VG Scientific с использованием немонахроматизированного (1486.6 эВ) возбуждающего рентгеновского K_α-излучения Al, а также на спектрометре Quantera SXI фирмы Physical Electronics с использованием монохроматизированного K_α-источника Al.

Исследования проводились в вакууме не хуже $5 \cdot 10^{-7}$ Па при комнатной температуре. В работе значения энергий связи E_b (эВ) приведены относительно энергии связи 1s-электронов углерода, адсорбированных на поверхности образцов углеродородов, принятой равной 285.0 эВ. Для исследованных образцов записывались обзорные спектры, а также отдельно с лучшим разрешением спектры характерных наиболее интенсивных линий элементов, присутствующих в образце. Анализ химического состояния всех элементов проводился путем сравнения узких (20–26 эВ) характеристических линий с библиотекой данных РФЭС [27, 28]. Фон вторичных электронов вычитался согласно традиционной методике [29]. При этом химическое состояние металлов (кремния, алюминия, галлия) определялось как по энергетическому положению фотоэлектронных линий (химическому сдвигу), так и по соотношению концентраций этих элементов с концентрациями кислорода и азота. Для построения распределения элементов по глубине образца использовалось профилирование ионами Ar⁺ с энергией 2 кэВ.

Для определения толщины слоя SiO_2 на поверхности кремния использовался спектр $2p$ -электронов кремния и формула из работы [30]

$$d = l_{\text{SiO}_2} \ln \left(0.82 \frac{I_{\text{SiO}_2}}{I_{\text{Si}}} + 1 \right), \quad (1)$$

где $I_{\text{SiO}_2(\text{Si})}$ — площадь линии в $2p$ -спектре Si, отвечающей SiO_2 (Si); l_{SiO_2} — глубина выхода фотоэлектронов из SiO_2 . Значение параметра l_{SiO_2} было определено при анализе нескольких образцов с толщиной SiO_2 , известной из результатов эллипсометрических измерений. В результате было получено значение $l_{\text{SiO}_2} = 36$, которое попадает в диапазон значений для этого параметра, приведенный в работе [30].

Разложение спектра $2p$ -электронов Si на отдельные линии, отвечающие различному химическому состоянию атомов кремния, осуществлялось с использованием трех линий, соответствующих атомам кремния, находящимся в виде оксидов SiO_2 (Si^{4+}) и SiO (Si^{2+}) и в виде неокисленного кремния Si (Si^0). При этом при расчете толщины слоя оксида на поверхности кремния по формуле (1) значение параметра I_{SiO_2} принималось равным площади линии, отвечающей оксиду SiO_2 , плюс половина площади линии, отвечающей оксиду SiO, при этом другая половина площади линии, отвечающей оксиду SiO, вместе с площадью линии, отвечающей неокисленному кремнию, относилась к значению параметра $I_{(\text{Si})}$.

Для определения химического состояния Zr и Nb спектры $3d$ -электронов этих элементов разделялись на компоненты, отвечающие различным химическим состояниям элемента. При этом учитывалось, что каждой компоненте, отвечающей определенному химическому состоянию, соответствует дублет, состоящий из линий $3d5/2$ - и $3d3/2$ -электронов с соотношением площадей 3:2, с характерным для данного элемента расщеплением. Идентификация химического состояния, которому отвечает каждая компонента, осуществлялась по энергии связи $3d5/2$ -линии дублета с использованием справочных данных. При этом относительная площадь каждого дублета соответствует относительному содержанию элемента в химическом состоянии, которому отвечает данный дублет. Такой подход позволяет качественно и количественно определить наличие элемента в пленке в металлическом состоянии и в виде оксидов с различными степенями окисления.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Целью исследований было изучение механизмов, лежащих в основе радиационно-стимулированных процессов САС и СЗА, а также демонстрация на широком классе материалов возможностей новых методов по созданию композитных структур, состоящих из областей с локально измененными химическим составом и свойствами.

На рис. 2 показаны данные по эволюции фотоэлектронных спектров в результате облучения. Как следует из рис. 2, тонкая структура фотоэлектронных спектров доказывает образование оксидов исходных элементов после облучения.

Демонстрация протекания процесса САС — радиационно-индуцированного образования химических соединений с участием атомов мишени и атомов, входящих в состав ионного пучка, — выполнена на примере облучения чистых элементов смешанным ионным пучком, содержащим протоны и ионы кислорода.

Очевидно, что процессы САС наиболее эффективно протекают для чистых веществ, проявляющих большую химическую активность к одному из компонентов ионного пучка, поскольку соответствующие атомы хорошо захватываются, образуя химические связи с атомами облучаемого вещества. При этом роль первого компонента пучка (как правило, протонов) заключается, во-первых, в образовании дефектов, необходимых для реализации локальных объемных изменений (увеличение объема), сопровождающих формирование химического соединения в подложке, а, во-вторых, в облегчении диффузионного транспорта активного химического компонента в глубь материала. Как показал опыт предыдущих работ по селективному удалению атомов [12], чрезвычайно сложно добиться значимого восстановления оксидов химически активных элементов, например, оксидов кремния и алюминия под действием протонного облучения. Поэтому для демонстрации осуществления процесса САС в данной работе в качестве объектов были выбраны материалы с большой химической активностью (низким значением водородного потенциала): кремний, алюминий, титан, хром, цирконий и ниобий. При этом ионный пучок состоял преимущественно из водорода с небольшими добавками кислорода. Источником кислорода являлись остаточные газы, в основном, пары воды, а концентрация кислорода контролировалась по давлению остаточных газов на момент проведения экспериментов по облучению. В ряде случаев чистый кислород

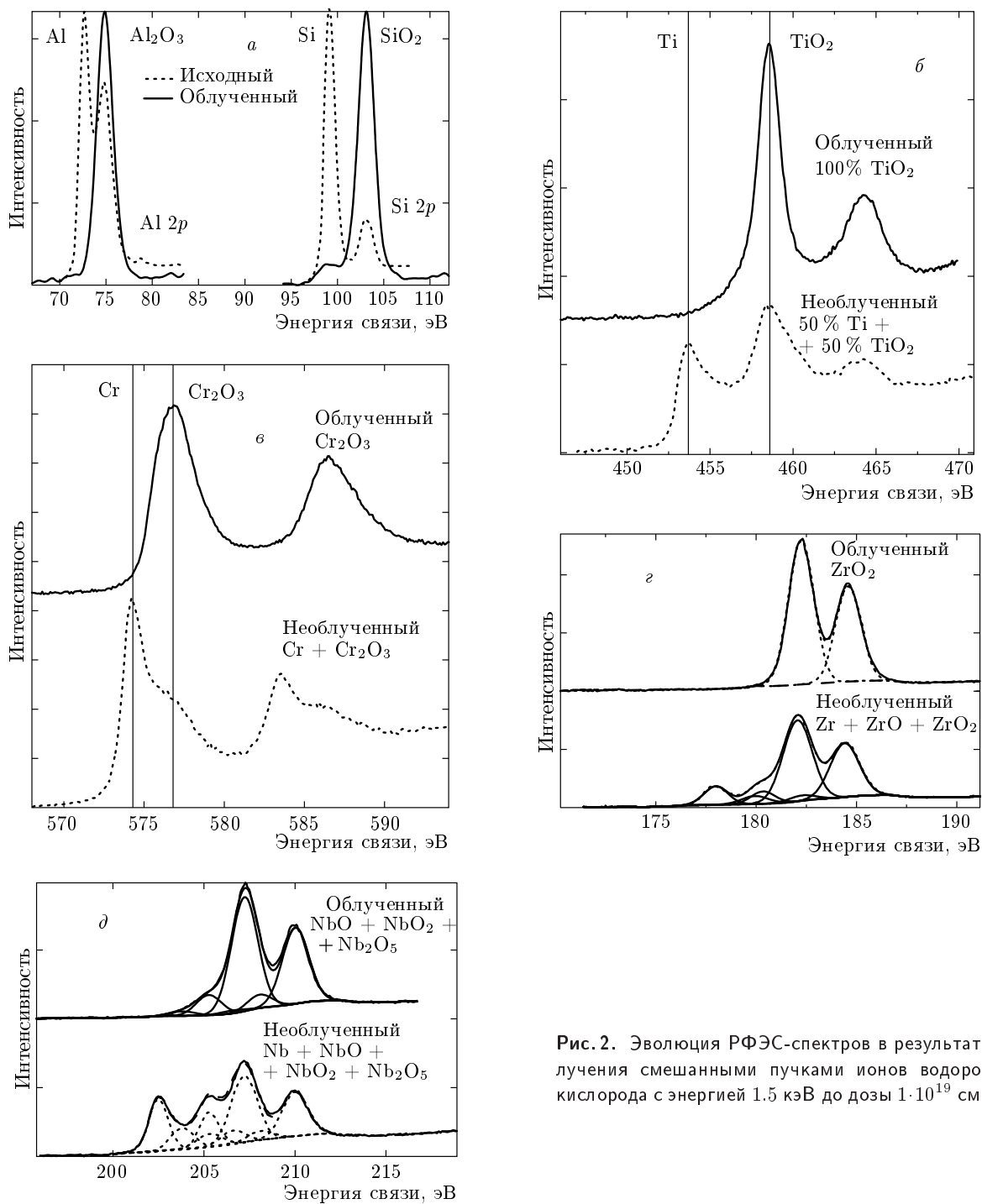


Рис. 2. Эволюция РФЭС-спектров в результате облучения смешанными пучками ионов водорода и кислорода с энергией 1.5 кэВ до дозы $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$

подавался в разрядную камеру непосредственно при помощи газовых натекателей, а его парциальное давление контролировалось по расходу кислорода в процессе эксперимента.

Для составных ионных пучков состав (c) измерялся как отношение парциального давления кисло-

рода к суммарному давлению водорода и кислорода в процессе эксперимента:

$$c = p_{\text{O}_2} / p_{(\text{H}_2 + \text{O}_2)}. \quad (2)$$

Для всех указанных чистых элементов после облучения составными ионными пучками наблюда-

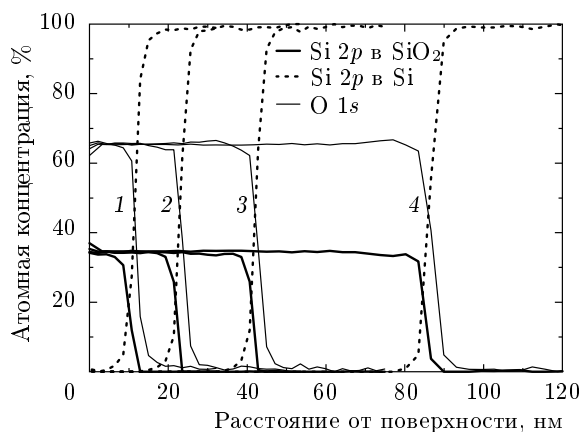


Рис. 3. Профили распределения кислорода и кремния при термическом окислении до толщины (слева направо) 1 — 15 нм, 2 — 25 нм, 3 — 45 нм, 4 — 90 нм

лось образование оксидов, толщина которых зависела от дозы облучения и концентрации кислорода в ионном пучке.

При этом важно отметить, что радиационные эффекты, сопровождающие облучение, являлись определяющими для реализации изменений химического состава исследованных материалов в рассматриваемых условиях.

3.1. Особенности радиационно-индуцированных процессов селективного соединения атомов

Рассмотрим более подробно экспериментальные данные, которые свидетельствуют о том, что радиационно-стимулированное САС реализуется за счет механизмов, существенно отличающихся от аналогичных химических процессов в случае отсутствия облучения.

В качестве характерного примера сравним сплошную кинетику термического окисления кремния и его окисления в процессе облучения ускоренными ионами.

На рис. 3 приведены глубинные профили термического окисления кремния с образованием диоксида кремния для различных времен окисления. Как известно [31], термическое окисление кремния происходит на границе фазового раздела оксид кремния–кремний за счет диффузии кислорода через оксид. Приведенные на рис. 3 профили окисления кремния ступенчатой формы хорошо соответствуют указанному механизму окисления. Предельная глубина окисления, характерная для каждого времени,

определяется коэффициентом диффузии кислорода через оксид и параметрами среды, в которой происходит окисление.

На рис. 4 приведены профили радиационно-индуцированного окисления кремния для различных доз ионного облучения при комнатной температуре. В обоих случаях профили окисления принципиально отличаются от профилей термического окисления кремния, так как их форма, по крайней мере, на начальных этапах облучения, не является ступенчатой.

Максимальная глубина, на которой в обоих вариантах облучения наблюдается образование диоксида кремния, соответствует длине проективного пробега протонов. В случае облучения смешанным пучком протонов и ионов кислорода (см. рис. 4а) на глубинных профилях при более низких дозах облучения наблюдается образование максимумов, положение которых достаточно хорошо соответствует зоне максимальной скорости генерации дефектов для протонов с использованной энергией [32]. Увеличение дозы облучения приводит к общему подъему профиля окисления (увеличению доли диоксида кремния в каждом сечении по глубине, вплоть до достижения концентрации 100%), «выполаживанию» и уширению профиля окисления.

Такой характер профилей окисления указывает на появление внутреннего окисления при облучении ускоренными частицами, энергия которых достаточно для смещения атомов облучаемого вещества. Внутреннее окисление, т. е. окисление внутренних объемов материала (в данном случае кремния), а не поверхности материала, лежащей на границе фазового раздела оксид кремния/кремний, становится возможным из-за массовой генерации и накопления дефектов и, в том числе, вакансий в зонах вдоль траектории рассеяния ускоренных частиц. Это создает возможности для реализации одного из необходимых условий для внутреннего окисления — появления зон с пониженной плотностью материала, что необходимо для аккомодации увеличения объема, сопровождающего образование диоксида кремния из чистого кремния. Следует иметь в виду, что образование диоксида кремния из кремния сопровождается увеличением объема: $V_{\text{SiO}_2}/V_{\text{Si}} = 1.87$. Именно по этой причине максимум на профиле окисления кремния под облучением (см. рис. 4а) наблюдается на глубине максимальной скорости генерации радиационных дефектов, а максимальная глубина окисления кремния соответствует длине проективного пробега ускоренных протонов в кремнии.

Эти и другие экспериментальные факты ука-

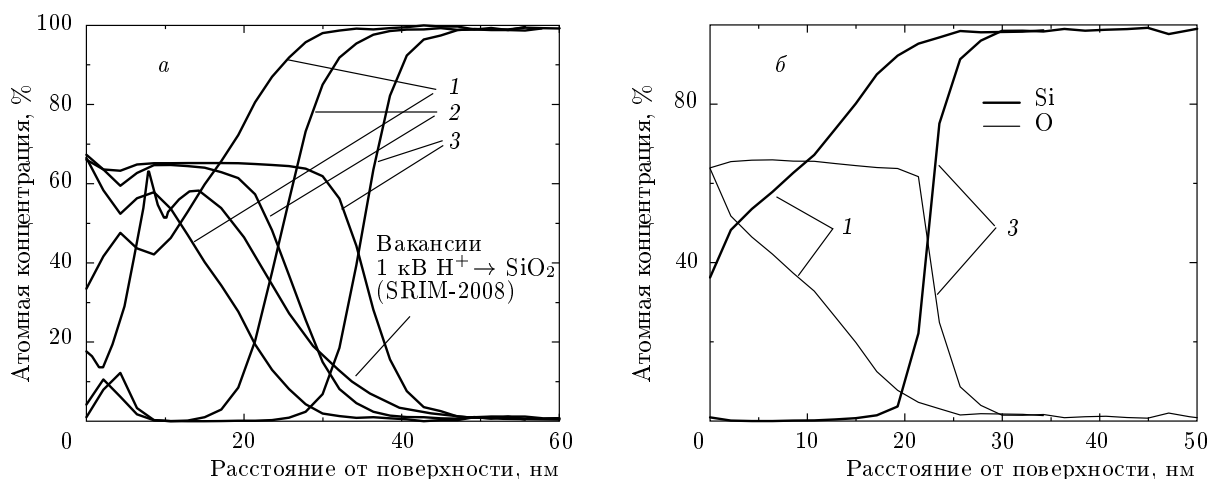


Рис. 4. Профили распределения элементов по глубине при радиационно-индуцированном окислении кремния в процессе облучения смешанным пучком протонов и ионов кислорода (а), а также протонов и ионов молекул воды (б) при различных дозах облучения: 1 — $2.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, 2 — $5.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, 3 — $1.1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$

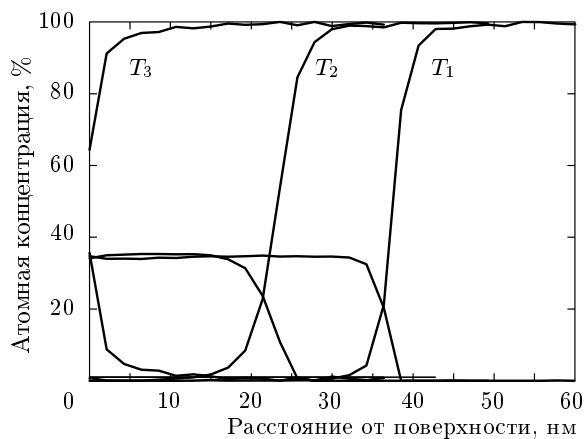


Рис. 5. Профили распределения кислорода (нижняя кривая) и неокисленного кремния (верхняя кривая) при облучении смешанным пучком состава $c = 1.42 \cdot 10^{-4}$ с энергией частиц 1 кэВ при температурах $T_1 \approx 50^\circ\text{C}$, $T_2 \approx 150^\circ\text{C}$, $T_3 \approx 450^\circ\text{C}$

зывают на то, что процесс радиационно-индуцированного САС в материалах под воздействием смешанных пучков ускоренных ионов происходит следующим образом. Ускоренные протоны вызывают смещение атомов облучаемого материала по всей глубине от поверхности, соответствующей длине их проективного пробега. Во всем объеме материала, где происходит смещение атомов, оно сопровождается генерацией точечных дефектов и, в том чис-

ле, вакансий. При этом скорость генерации вакансий по глубине материала пропорциональна скорости смещения атомов. Поскольку максимум скорости генерации вакансий располагается на некотором расстоянии от облучаемой поверхности материала, и максимальное снижение плотности материала вследствие генерации вакансий находится на той же глубине. Там, где снижение плотности материала из-за генерации вакансий происходит с наибольшей скоростью, быстрее реализуется одно из необходимых условий для окисления. Другим необходимым условием окисления является наличие в соответствующих местах материала кислорода. В обсуждаемых экспериментах поступление кислорода происходит со стороны облучаемой поверхности материала, при этом длина пробега ионов кислорода (при одинаковой энергии) заметно меньше, чем глубина, соответствующая максимуму скорости генерации вакансий от протонного облучения. Поступление кислорода в глубь материала из зоны его имплантации осуществляется за счет радиационно-стимулированной диффузии, в том числе, и по вакансионному механизму, что обеспечивает продвижение зоны окисления в глубь материала на всю глубину генерации вакансий от протонной составляющей ионного пучка. Очевидно, что на начальных этапах облучения вероятность образования оксида на некоторой глубине от поверхности пропорциональна одновременно как концентрации кислорода, поступившего на данную глубину в рассматриваемый момент времени, так и концентрации вакансий, обеспечивающих

требуемое для образования оксида снижение плотности материала. В общем случае для облучения смешанным пучком ионов можно было бы ожидать появления трех максимумов окисления по глубине: первый соответствует максимуму распределения вакансий, генерируемых ионами кислорода, второй — максимуму распределения имплантированного кислорода, а третий — максимуму распределения вакансий, генерируемых протонами. Экспериментальное разделение первых двух максимумов практически невозможно, поскольку расстояние между ними при используемых энергиях ионов составляет несколько нанометров при расстоянии от поверхности примерно 5–7 нм. Наблюдение первых двух максимумов с использованием РФЭС-профилирования сопряжено с большими проблемами в связи с относительно большой информационной глубиной выхода фотоэлектронов. По указанным причинам, как видно на рис. 4а, в случае облучения кремния ионами кислорода наличие первого и второго максимумов окисления экспериментально обнаружить не удалось. Третий максимум окисления по глубине, обусловленный генерацией вакансий протонным пучком, был экспериментально надежно зафиксирован, как видно на рис. 4а. При дальнейшем облучении генерация вакансий, поступление кислорода и его диффузия в глубь окисляемого материала приводят к исчезновению указанного экстремума и к практически полному окислению материала по всей глубине, отвечающей примерно длине проективного пробега протонов (см. рис. 4а). Принципиально важным в изложенном механизме является то, что он реализуется за счет внутреннего (объемного) окисления, а не на границе фазового раздела оксид окисляемого материала–материал, что характерно для классического химического процесса. Это же обстоятельство, как будет показано далее, способствует тому, что окисление под действием облучения может происходить при существенно более низких температурах по сравнению с химическим окислением.

При использовании в смешанном пучке ионов молекул воды (см. рис. 4б) геометрия профиля окисления кремния имеет промежуточный характер по отношению к профилям, характерным для термического окисления и окисления при облучении смешанным пучком протонов и ионов кислорода. При этом на левой части профиля присутствует некое подобие ступени, характерной для термического окисления, но со сглаженным правым углом и ниспадающей частью, на которой наблюдается появление экстремума аналогичного максимумам на рис. 4а. Положение максимумов в обоих случаях соответствует

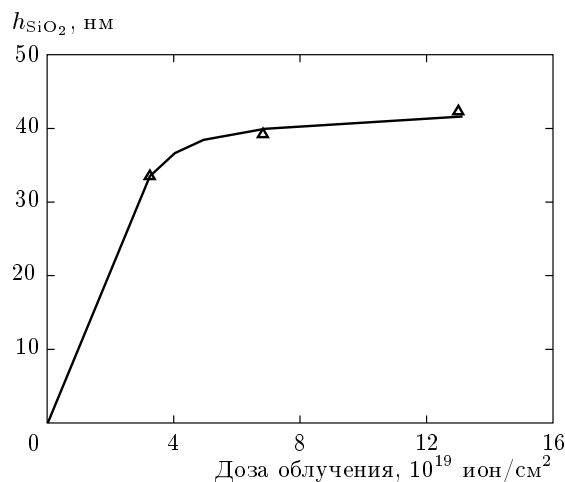


Рис. 6. Зависимость толщины слоя оксида кремния от дозы смешанного облучения при составе пучка $c = 1.42 \cdot 10^{-4}$ и энергии частиц 1 кэВ

глубине максимальной скорости генерации радиационных дефектов.

Как известно [31], окисление кремния в парах молекул воды происходит с большей скоростью по сравнению с окислением кремния кислородом из-за большей реакционной способности молекул воды, а также из-за большего значения их коэффициента диффузии в диоксиде кремния по сравнению с кислородом. По указанным причинам наличие в смешанных пучках, наряду с протонами, ионов молекул воды приводит к тому, что окисление на межфазной границе диоксид кремния–кремний идет с большей скоростью, чем в случае, показанном на рис. 4а. В конечном итоге, это вызывает наблюдаемое изменение геометрии глубинного профиля окисления и придает ему промежуточный характер. Существенно, что и в этом варианте облучения наблюдается внутреннее окисление кремния, а максимальная глубина окисления соответствует длине проективного пробега протонов.

Возможность принципиального изменения механизма окисления в процессе облучения по сравнению с термическим окислением подтверждается также особым характером влияния температуры облучения на глубину окисления. Увеличение температуры облучения кремния приводит к уменьшению глубины окисления при прочих равных условиях (см. профили на рис. 5). Как известно [31], для термического окисления характерно увеличение скорости и глубины окисления с ростом температуры.

Уменьшение глубины окисления с ростом температуры облучения наиболее вероятно обусловлено тем, что с ростом температуры облучения происхо-

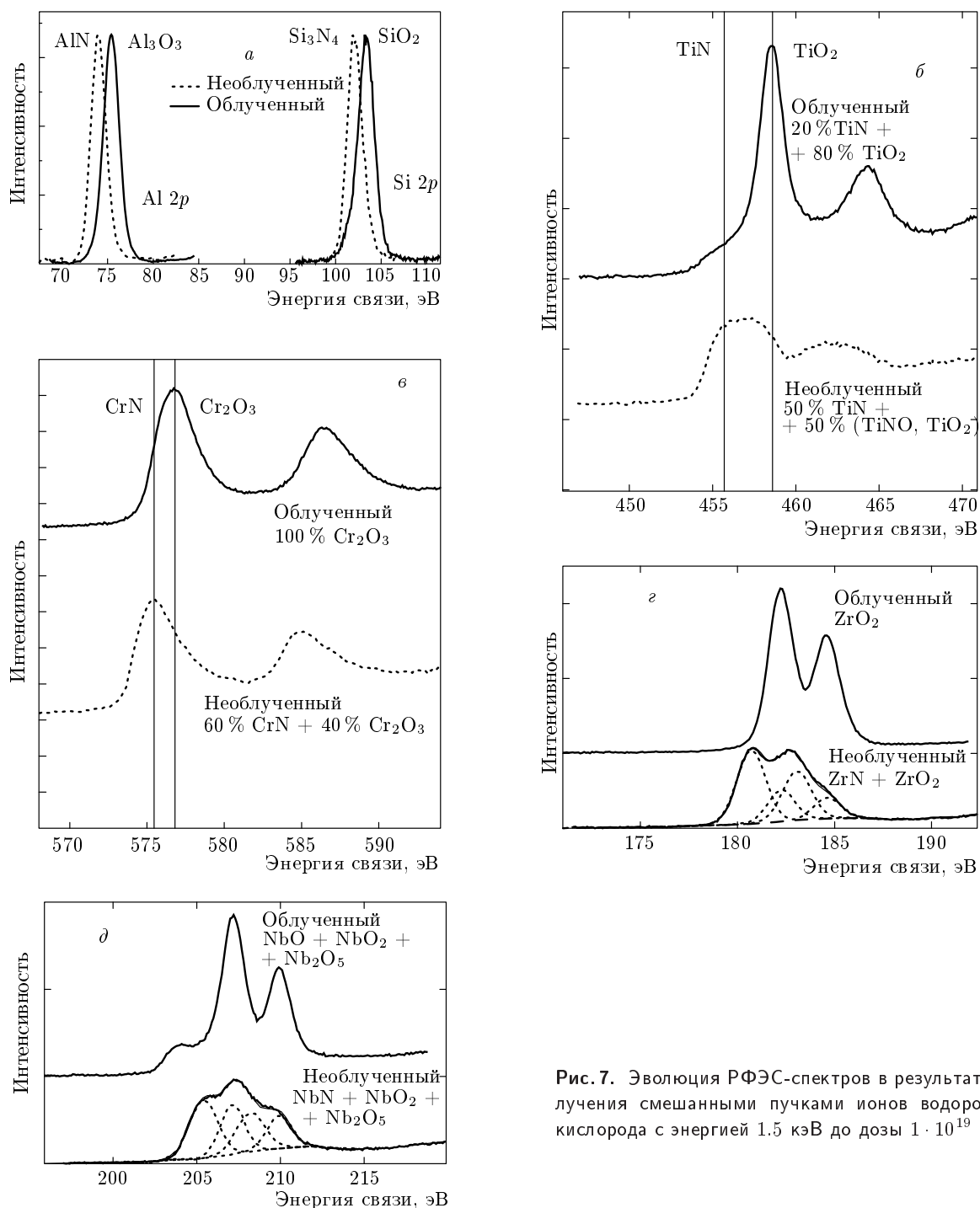


Рис. 7. Эволюция РФЭС-спектров в результате облучения смешанными пучками ионов водорода и кислорода с энергией 1.5 кэВ до дозы $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$

дит снижение эффективности радиационной повреждаемости кремния, т. е. снижение доли выживающих радиационных дефектов за счет более эффективной рекомбинации дефектов и их отжига. В результате этого уменьшается количество пустот в материале, необходимых для реализации возможности

внутреннего объемного окисления кремния.

Ранее отмечалось, что радиационно-индуцированное окисление (САО) кремния происходит при существенно более низких температурах, чем термическое. Очевидно, что это, наряду с объемными эффектами генерации вакансий в процессе

облучения, обусловлено активацией химической реакции окисления за счет локального выделения энергии вдоль траектории движения ускоренных ионов в облучаемом материале. Сопутствующие выделению энергии процессы могут способствовать дополнительной ионизации атомов кремния и кислорода, их возбуждению, сближению и т.п. Перечисленные эффекты в той или иной степени являются непосредственной причиной существенного снижения температуры окисления кремния в процессе облучения ускоренными частицами. Однако эти эффекты не оказывают принципиально значимого влияния на температурную зависимость эффективности окисления под облучением, так как они практически не зависят от температуры.

Следует также учитывать, что используемое при осуществлении смешанного облучения парциальное давление кислорода над поверхностью кремния, с точки зрения равновесных термодинамических условий, может способствовать образованию на поверхности кремния летучего монооксида кремния SiO , который эффективно удаляется в газовую фазу [31]. Рост температуры способствует ускорению этого процесса, что может приводить к «испарению» образующегося монооксида с поверхности. Однако, согласно литературным данным [31], эти эффекты наблюдаются при температурах свыше 800°C . Поскольку все описанные эксперименты по смешанному облучению в настоящей работе проводились при температурах, лежащих существенно ниже 800°C , а большая часть из них — при комнатной температуре, в работе не было зафиксировано заметное «испарение» поверхности кремния по данному механизму при исследовании процессов радиационно-индуцированных САС и СЗА.

На рис. 6 показана дозовая зависимость толщины слоя оксида кремния от дозы смешанного облучения при составе пучка $c = 1.42 \cdot 10^{-4}$ и энергии частиц 1 кэВ. Как следует из анализа рис. 6, толщина оксида увеличивается с ростом дозы облучения смешанным пучком и насыщается примерно при $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$. Максимальная глубина окисления кремния при этом также соответствует длине (глубине) проективного пробега протонов.

3.2. Особенности радиационно-индуцированных процессов селективного замещения атомов

Для демонстрации возможности проведения процесса СЗА — замены атомов одного сорта в мишени на атомы, содержащиеся в ионном пучке, — были

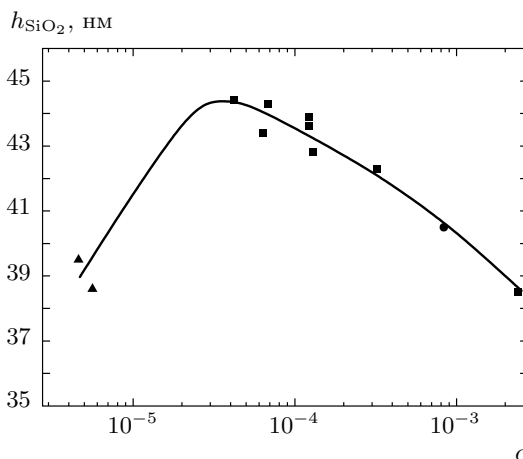


Рис. 8. Зависимость глубины окисления кремния h_{SiO_2} от состава смешанного пучка c при энергии частиц 1 кэВ при дозе $1.3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$

выбраны нитриды соответствующих металлов. На рис. 7 представлена эволюция спектров РФЭС под действием облучения для разных соединений. Как следует из данных рис. 7, после облучения пучками смешанного состава, содержащими ионы водорода и кислорода, наблюдается преобразование нитридов в оксиды.

Очевидно, что при температурах облучения более низких, чем температуры, которые достаточны для чисто термического превращения нитридов в оксиды, процесс замещения может реализовываться только при условии смещения под облучением атомов азота. Таким образом, СЗА является чисто радиационным эффектом, поскольку радиационные смещения атомов имеют пороговый характер и при энергиях ускоренных частиц, меньших пороговой, СЗА не наблюдается. По указанной причине максимальная глубина СЗА, так же как и САС, соответствует длине проективного пробега протонов. Поскольку объемные плотности нитридов и оксидов перечисленных материалов различаются существенно меньше, чем чистых материалов и оксидов ($V_{\text{Si}_3\text{N}_4}/V_{\text{SiO}_2} = 1.29$), максимумы на глубинных профилях радиационно-индуцированного замещения атомов выражены менее интенсивно, чем на радиационно-индуцированных профилях окисления (ср. рис. 4а и рис. 10а ниже). В целом, пороговый характер процессов радиационного замещения атомов, а также характер глубинных профилей замещения указывают на то, что замещение атомов реализуется, прежде всего, за счет объемных процессов, как и САС.

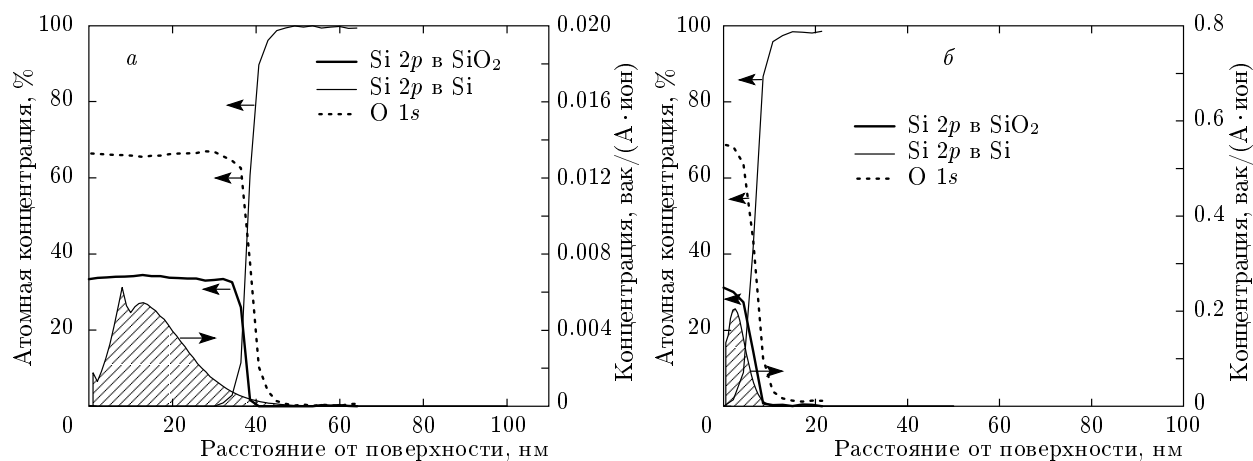


Рис. 9. Профиль окисления кремния по толщине образца в результате облучения: *a* — смешанным пучком состава $c = 3.2 \cdot 10^{-5}$ с энергией 1 кэВ до суммарной дозы $1.3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ (доза по кислороду, соответственно, $4.16 \cdot 10^{15} \text{ O}^+ \cdot \text{см}^{-2}$); *b* — ионами кислорода с энергией 1 кэВ до $5.4 \cdot 10^{18} \text{ O}^+ \cdot \text{см}^{-2}$

3.3. Определение глубины радиационно-индуцированных изменений химического состава при использовании САС и СЗА

Для полноценного практического использования процессов САС и СЗА в рамках развиваемой авторами совокупности методов контролируемого радиационно-индуцированного преобразования свойств материалов необходимо учитывать весь комплекс процессов, сопровождающих воздействие смешанных ионных пучков с энергиями примерно (1–5) кэВ на материал мишени.

Важным аспектом смешенного облучения в этом диапазоне энергий является процесс распыления материала мишени ионами кислорода. По этой причине состав ионного пучка c , вычисляемый по формуле (2), должен быть оптимизирован, поскольку при малом значении c не будет достаточного количества кислорода для образования химического соединения или замены атомов, а при большом значении c в результате распыления поверхности модифицированный слой мишени будет удаляться, и доминирующим станет процесс травления материала.

Для оптимизации состава ионного пучка смешанного состава в работе были проведены эксперименты по определению глубины радиационно-индуцированного окисления монокристаллического кремния в зависимости от состава смешанного пучка при энергии частиц 1 кэВ и фиксированной дозе облучения (рис. 8).

Как видно на рис. 8, максимальная глубина окисления при данной энергии частиц и дозе облучения реализуется при составе ионного пучка $c = 3.2 \cdot 10^{-5}$

и при увеличении концентрации ионов кислорода толщина оксида уменьшается из-за эффекта распыления.

Ключевым моментом для успешного протекания процессов САС и СЗА является наличие вакансий, которые образуются за счет воздействия протонов на облучаемый материал непосредственно от поверхности, до глубин, существенно превышающих пробеги имплантированных ионов кислорода. Вакансии, созданные протонной составляющей пучка, также инициируют диффузию кислорода от поверхности вплоть до глубины, соответствующей величине проецированного пробега протонного пучка.

Таким образом, процессы САС и СЗА при облучении смешанными ионными пучками реализуются вплоть до глубины проникновения протонов, что в несколько раз больше, чем глубины имплантации отдельно ионов кислорода при данной энергии.

На рис. 9 показаны экспериментальные профили окисления кремния при его облучении ионным пучком смешанного состава (*a*) и ионами кислорода (*b*) с энергией 1 кэВ. Сравнение рис. 9*a* и рис. 9*b* показывает существенное увеличение глубины окисления при использовании смешанного ионного пучка. На рис. 9*a,b* также приведены профили распределения вакансий, образующихся в кремниевой атомной подсистеме в результате воздействия ионного облучения, рассчитанные при помощи программы SRIM-2008 [32]. Как видно на рис. 9, экспериментальная глубина окисления кремния хорошо соответствует как расчетным максимальным значениям глубины генерации вакансий для случая облучения кремния ионами кислорода (рис. 9*b*), так и мак-

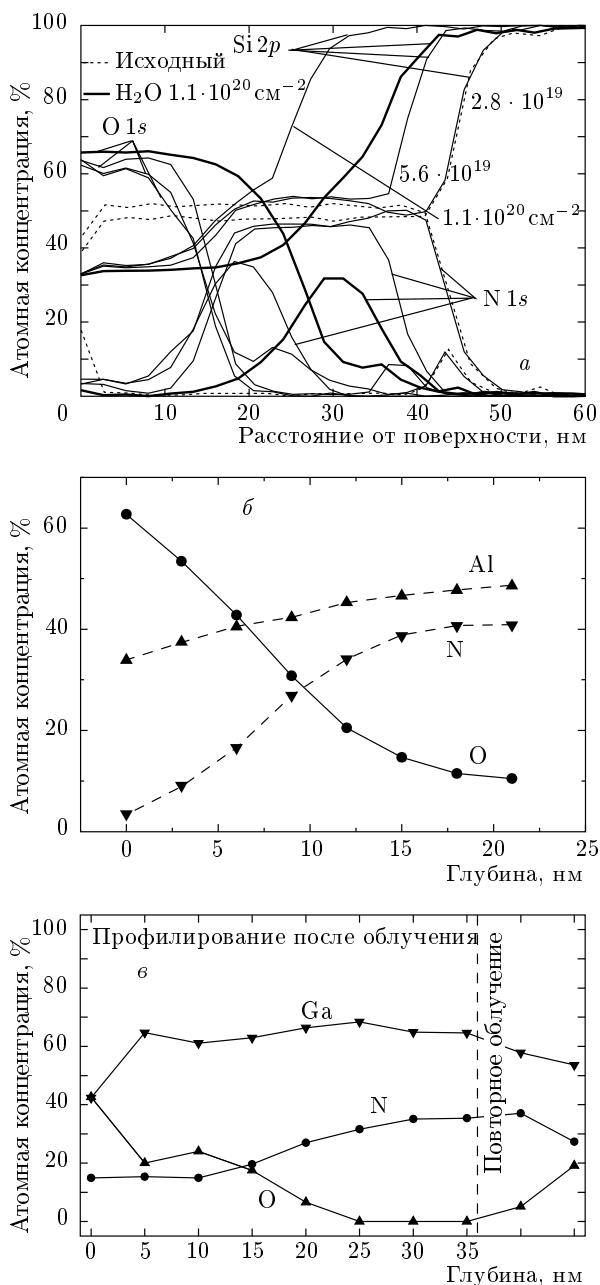


Рис. 10. Профили распределения элементов после облучения пучком смешанного состава при энергии частиц 1.5 кэВ: *a* — Si₃N₄ при различных дозах облучения; *b* — AlN; *в* — GaN после облучения дозой 1.6 · 10¹⁸ см⁻²

симальной глубине генерации вакансий протонами в случае облучения смешанным пучком (рис. 9а). Этот факт подтверждает предложенный механизм окисления кремния преимущественно в местах образования вакансий, инициированных протонной составляющей ионного пучка.

При применении процессов СЗА также важным параметром является глубина модификации материалов под действием облучения. В данной работе было исследовано распределение элементов по глубине материала после облучения пучками смешанного состава для соединений Si₃N₄, AlN и GaN (рис. 10).

Нам представляется весьма важным тот факт, что наблюдаемые процессы САС и СЗА экспериментально реализованы на монокристаллах (Si, GaN), а также на стандартных поликристаллических слоях (Si₃N₄ на Si). Нет сомнений, что они также могут быть применены для модификации свойств эпитаксиальных структур. Это открывает большие перспективы для применения САС и СЗА как в существующих технологиях, так и для новых нанотехнологических разработок.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изложены концепция и экспериментальное подтверждение возможности реализации процессов САС для широкого класса чистых веществ, проявляющих большую химическую активность, а также СЗА для их химических соединений.

Показано, что механизмы реализации САС и СЗА существенным образом отличаются от аналогичных термических процессов. Это обусловлено, прежде всего, радиационной природой протекания процессов САС и СЗА, что предопределяет максимальную глубину превращений, характерные температуры реализации процессов и значимую роль объемных процессов при формировании новых химических соединений. Путем сравнения экспериментальных и расчетных профилей распределения кислорода при облучении смешанным пучком ионов показано, что максимальная глубина окисления соответствует проективной длине пробега протонов заданной энергии и в несколько раз превышает длину пробега соответствующих ионов кислорода. Таким образом, доказано, что при протекании процессов САС реализуется механизм релаксации объемных изменений, сопровождающих образование новых химических соединений в глубине материала подложки — объемное (внутреннее) окисление материалов за счет вакансий или их комплексов, созданных протонным облучением.

Экспериментально продемонстрированная глубина изменения химического состава поверхностных слоев материалов при использовании радиационно-стимулированных методов САС и СЗА показывает перспективность этих методов при создании различных функциональных нанозаполнителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 16.513.12.3004).

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Гурович, Д. И. Долгий, Е. А. Кулешова и др., УФН **171**, 105 (2001).
2. B. A. Gurovich, D. I. Dolgy, E. A. Kuleshova et al., *Microelectron. Eng.* **69**, 358 (2003).
3. Б. А. Гурович, А. Г. Домантовский, К. И. Маслаков, К. Е. Приходько, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **10**, 67 (2004).
4. B. A. Gurovich, E. A. Kuleshova, D. I. Dolgy et al., in: *Nanostructured Magnetic Materials and their Applications*, ed. by B. A. Aktas et al., Kluwer Academic Publishers (2004), p. 13.
5. B. A. Gurovich, B. A. Aronzon, V. V. Ril'kov et al., *Semicond.* **38**, 1036 (2004).
6. B. Gurovich, A. Domantovsky, E. Kuleshova et al., *Proc. SPIE* **6260**, 626005 (2006).
7. A. G. Domantovsky, B. A. Gurovich, and K. I. Maslakov, *Crystallogr. Rep.* **51**, S196 (2006).
8. B. Gurovich, D. Dolgy, K. Prikhodko et al., in: *Magnetic Nanostructures*, Vol. 94, ed. by B. Aktas et al., Springer Publishers (2007), p. 47.
9. Б. А. Гурович, Е. А. Кулешова, К. Е. Приходько, А. Г. Домантовский, К. И. Маслаков, *Нано- и микросистемная техника* **4**, 2 (2007).
10. Б. А. Гурович, А. Г. Домантовский, К. И. Маслаков, К. Е. Приходько, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **5**, 25 (2008).
11. Б. А. Гурович, К. Е. Приходько, Е. А. Кулешова, А. Г. Домантовский, К. И. Маслаков, *Прикладная физика* **1**, 44 (2008).
12. Б. А. Гурович, К. Е. Приходько, УФН **179**, 179 (2009).
13. Б. А. Гурович, К. Е. Приходько, А. Н. Талденков и др., *Российские нанотехнологии* **7**, 18 (2012).
14. Э. Хенли, Э. Джонсон, *Радиационная химия*, Атомиздат, Москва (1974).
15. Л. Т. Бугаенко, М. Г. Кузьмин, Л. С. Полак, *Химия высоких энергий*, Химия, Москва (1988).
16. В. В. Сараева, *Современные проблемы физической химии*, под ред. К. В. Топчиевой, Изд-во МГУ, Москва (1975), с. 367.
17. B. Baretzky, W. Moller, and E. Taglauer, *Nucl. Instr. and Meth. B* **18**, 496 (1987).
18. Б. А. Гурович, К. Е. Приходько, Л. В. Кутузов, Е. А. Ротанов, А. П. Бандура, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* № 1, 35 (2011).
19. Xi-QiaoFeng and Y. Huang, *Int. J. Sol. Struct.* **41**, 4299 (2004).
20. US Patent 5882987.
21. J. S. Williams, R. G. Elliman, H. H. Tan et al., *Mater. Forum* **26**, 74 (2002).
22. S. Hava, B. M. Lacquet, and P. L. Swart, *J. Electr. Mater.* **18**, 589 (1989).
23. R. Singh and S. Ashok, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 426 (1985).
24. J. I. Pankov, ed., *Semiconductor and Semimetals-Hydrogenated Amorphous Silicon*, Vol. 21, Part C, p. 314, Academic Press, Inc., New York (1984).
25. O. Zinchuk, A. Saad, N. Drozdov et al., *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **19**, S273 (2008).
26. Б. А. Гурович, К. Е. Приходько, К. И. Маслаков и др., *Российские нанотехнологии* **7**, 93 (2012).
27. *Practical Surface Analysis*, ed. by D. Briggs and M. P. Seah, John Wiley & Sons, New York (1990).
28. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, in *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy — Physical Electronics*, Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, Minnesota, USA (1995).
29. D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5**, 4709 (1972).
30. F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi et al., *Phys. Rev. B* **38**, 6084 (1988).
31. Р. Бургер, Р. Данован, *Основы технологии кремниевых интегральных схем. Окисление, диффузия, эпитаксия*, Мир, Москва (1969).
32. J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and M. D. Ziegler, *The Stopping and Range of Ions in Matter*, Lulu Press Co., Morrisville (2008), <http://www.srim.org>.