

На правах рукописи



КАРАСЕВ

Платон Александрович

ИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ  
ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ КАСКАДОВ СМЕЩЕНИЙ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Специальности: 01.04.04 – физическая электроника  
01.04.10 – физика полупроводников

Санкт-Петербург  
2017

Работа выполнена на кафедре физической электроники института физики нанотехнологий и телекоммуникаций федерального государственного автономного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (ФГАОУ ВО СПбПУ), г. Санкт-Петербург, Россия.

Научный консультант:

**Андрей Иванович Титов** доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физической электроники института физики нанотехнологий и телекоммуникаций ФГАОУ ВО СПбПУ, г. Санкт-Петербург, Россия.

Официальные оппоненты:

**Олег Федорович Вывенко**, доктор физико-математических наук, профессор, профессор физического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» г. Санкт-Петербург, Россия.

**Александр Николаевич Зиновьев**, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией атомных столкновений в твердых телах федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе» Российской Академии Наук, г. Санкт-Петербург, Россия.

**Владимир Савельевич Черныш**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физической электроники физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», г. Москва, Россия.

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ), г. Нижний Новгород, Россия.

Защита состоится «15» февраля 2018 г. в «14» часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.01, созданного на базе ФГАОУ ВО СПбПУ, по адресу: г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, IV учебный корпус, ауд. 305.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО СПбПУ и на сайте [http://www.spbstu.ru/defences\\_files/06f0-thesis.pdf](http://www.spbstu.ru/defences_files/06f0-thesis.pdf).

Автореферат разослан «\_\_» ноября 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.229.01  
доктор технических наук, профессор



А.С. Коротков

## Актуальность темы исследования

При поглощении частиц различных излучений в твёрдых телах, электроны в них могут покинуть равновесные орбитали, а атомы – оказаться выбитыми из нормальных положений в решётке. Кроме того, в материал вводятся примеси, либо трансмутацией ядер, либо имплантируемыми ионами. В результате всех этих и целого ряда последующих процессов облучение изменяет свойства мишени. Первоначально основной интерес к подобным *радиационным эффектам* был продиктован необходимостью понять и уменьшить их проявления в конструкционных материалах ядерных реакторов ещё в конце 1940-х [1]. В этом контексте их рассматривали как *радиационные повреждения*. В начале 1950-х, с ростом степени понимания роли нарушений структуры в свойствах твёрдых тел, возник интерес к разработке методов введения дефектов для управляемой модификации тех или иных свойств – *инженерия дефектов*. Идея о возможности контролируемого введения примесей с целью преднамеренного изменения электрических свойств приповерхностных слоёв материалов привела к созданию метода *ионной имплантации* [2-5], который во многом определил развитие полупроводниковой электроники, начиная с 1960-х годов. Стимулированное огромным спросом промышленности, развитие ионных технологий в 1960-1980 гг. дало толчок разработке целого спектра пучковых методов исследования свойств твёрдых тел, таких как резерфордское обратное рассеяние быстрых ионов и ионов средних энергий, анализ ионно-индуцированных излучений, вторичная ионная масс спектрометрия и так далее [6]. Позже, в конце 1980 - начале 1990, для повышения эффективности, помимо моноатомных, в анализе были применены многоатомные (*кластерные*) ионы [7]. Сейчас для модификации поверхности, полировки, травления, осаждения плёнок и наночастиц используются ионизованные кластеры размерами вплоть до десятков тысяч атомов [8, 9]. Такие пучки предоставили в руки исследователей уникальные новые возможности направленной модификации свойств материалов. В настоящее время ионное облучение применяется в технологиях полупроводниковой электроники не только с целью внедрения легирующих примесей, но и для решения целого спектра задач не связанных напрямую с легированием. Это настройка пороговых напряжений включения-выключения и динамики носителей заряда, управление скоростью диффузии и травления материала, создание изолирующих слоев, разделяющих активные приборы на

пластине, инженерия дефектов для получения светоизлучающих структур и т.д. [10].

Практическое применение ионных пучков требует знания механизмов взаимодействия ускоренных частиц с мишенью, поскольку они определяют глубину, на которой остановится частица и те изменения в структуре вещества, которые она вызовет в процессе торможения. Очевидно, что вид и особенности взаимодействия будут определяться как параметрами пучка налетающих ионов, так и свойствами вещества мишени. В работах разных авторов были рассмотрены различные механизмы радиационного воздействия, проявление которых обуславливает наблюдаемые эффекты (см., например, [3, 4, 11]). Однако, даже для кремния, который является наиболее простым и полно исследованным материалом, поняты только крайние и широко используемые случаи. Разделение относительных вкладов при проявлении двух и более механизмов является нетривиальной задачей, решать которую требуется, как для дальнейшего развития ионно-пучковых технологий, так и для создания радиационно-стойких материалов и приборов. Отметим, что при экспериментальном изучении процессов формирования дефектов абсолютно необходимо аккуратно поддерживать постоянными как можно большее число параметров. Это обстоятельство зачастую оказывалось за пределами внимания исследователей, и в работах приводится неполное описание условий облучения. Картина дополнительно запутывается, и анализ результатов становится невозможным.

Развитие ядерной и космической техники требует разработки электронных устройств с низким энергопотреблением, способных работать при повышенных температурах, в условиях сильных радиационных нагрузок. Для этого требуются новые материалы, обладающие с одной стороны широкой запрещённой зоной, а с другой – способные выдерживать длительное воздействие радиации. Основой для разрабатываемой оптоэлектроники, СВЧ электроники и электроники больших мощностей являются, в частности, карбид кремния [12], оксид цинка [13] и нитрид галлия [14]. Использование ионных пучков в технологиях широкозонных полупроводниковых приборов, безусловно, чрезвычайно привлекательно, что давно доказано незаменимостью ионной имплантации при производстве кремниевых устройств. Изучение радиационных эффектов в бинарных и более многокомпонентных полупроводниках ставит новые вопросы. Помимо уже известных, в таких материалах должны иметь место новые явления, обусловленные особенностями их строения.

Сказанное определяет актуальность рассматриваемой тематики, поскольку понимание физики процессов, сопровождающих облучение, необходимо для развития новых технологий и получения требуемых свойств полупроводниковых приборов. В одной работе совершенно невозможно рассмотреть все аспекты взаимодействия излучений с веществом. Я ограничусь анализом эффектов, имеющих место в полупроводниках при их облучении атомарными ионами и малыми (до 5 атомов) кластерами с энергиями в диапазоне от 10 до 500 кэВ. Этот диапазон энергий, набор материалов и облучающих частиц, с одной стороны, представляет наибольший практический интерес, как используемый технологически, а с другой, несмотря на длинную историю исследований, даже в кремнии мы ещё не можем предсказать, какие возникнут радиационно-индуцированные эффекты, если они не были уже экспериментально обнаружены. Работа посвящена изучению накопления разупорядочения и других ионно-индуцированных эффектов, возникающих как в кремнии, так и в ряде широкозонных полупроводников, в широком диапазоне доз, плотностей ионных токов и плотностей индивидуальных каскадов смещений.

### **Степень разработанности области исследований**

Как уже сказано выше, изучение воздействия радиации на свойства твердых тел имеет более чем 70-ти летнюю историю. В частности, было установлено, что основными параметрами, влияющими на эффективность создания структурных нарушений, являются масса и энергия падающих ионов, плотность ионного тока, флюенс ионов, температура мишени [2-4, 11]. Также выяснено, что при внедрении ускоренного иона концентрация радиационных дефектов может существенно возрастать с увеличением плотности каскадов столкновений, образующихся вокруг его траектории (см., например, [3, 5, 10, 11]). Как следует из экспериментальных данных, этот параметр нетривиально влияет не только на скорость генерации и концентрацию первичных смещений, но и на процессы динамического отжига и вторичного дефектообразования. В то же время, даже качественный анализ связи массы и энергии иона и плотности формируемых им каскадов смещений выполнен весьма слабо. Количественный расчёт концентрации смещённых атомов в возникающих каскадах дополнительно затрудняется их сложной пространственной формой, формируемой большим количеством случайных по своей природе событий. К моменту начала работы была предложена методика численной оценки плотности каскада [15]. Однако, она рассматривает каскад в целом, что не позволяет выполнять ни детальное рассмотрение возникающей в определённых условиях фрагментации каскада на

субкаскады, ни анализ по глубине мишени. В то же время, анализ этот особенно необходим при рассмотрении проникновения в мишень кластерного иона, состоящего из небольшого числа атомов, поскольку такой ион разделится на отдельные атомы в непосредственной близости от поверхности и далее каждый из атомов, составлявших кластер, начнёт формировать собственный субкаскад. Также была сделана попытка определять усреднённую плотность каскада смещений двухатомного иона при помощи гауссовой аппроксимации распределений вакансий в каскадах моноатомных ионов [16]. Область её применения не очень широка из-за ограничений используемых аппроксимаций.

Относительно материалов мишеней отмечу, что, несмотря на большой интерес к облучению кремния молекулярными ионами, роль различных механизмов в наблюдаемых в нём явлениях к началу работы была не выяснена. Для широкозонных полупроводников накоплен некоторый объём экспериментальных данных по модификации их свойств ионным облучением, однако он сильно ограничен, и причины обнаруженных явлений ясны только в весьма малом числе случаев. Эти обстоятельства позволяют сформулировать цели и задачи исследования.

### **Цель и задачи диссертационного исследования**

Цель работы: комплексное изучение процессов, сопровождающих ионное внедрение в полупроводниковые материалы, при различных плотностях каскадов смещений, формируемых тормозящимися ионами, экспериментальными, теоретическими и расчётными методами; выявление закономерностей, определяющих ход этих процессов; разработка соответствующих физико-математических моделей и разделение вкладов различных физических механизмов.

#### Задачи работы:

1. Разработка методики, позволяющей определять параметры индивидуальных каскадов смещений, создаваемых как моноатомными, так и молекулярными ионами в твёрдом теле; реализация метода и проведение моделирования каскадов смещений и расчёта их параметров в зависимости от глубины в широком диапазоне возможных случаев.
2. Исследование механизмов ионно-стимулированного формирования изолирующих слоёв в широкозонных полупроводниках в режиме генерации разреженных каскадов, состоящих из отдельных точечных дефектов.
3. Изучение закономерностей и разделение вкладов различных механизмов в ход процесса накопления структурных нарушений в приповерхностной области

кремния при его облучении атомарными и молекулярными ионами в достаточно широком диапазоне энергий ионов и плотностей ионного тока.

4. Изучение влияния плотности каскадов смещений на накопление структурных нарушений в приповерхностной области карбида кремния, выявление причин и механизмов явления.

5. Определение закономерностей формирования устойчивых дефектов структуры в ZnO при различной плотности каскадов смещений, получаемой при облучении его атомарными и молекулярными ионами разных масс.

6. Комплексное (экспериментально и численно, методами Монте-Карло и молекулярной динамики) исследование воздействия ионной бомбардировки на оптические, механические и структурные свойства GaN в широком диапазоне доз, энергий и типов ионов.

### **Научная новизна работы**

1. В результате исследования эффектов, вызываемых повышением плотности индивидуальных каскадов смещений в основных полупроводниковых материалах (Si, SiC, GaN, ZnO) получено большое количество экспериментальных и расчётных данных. Выявлено значительное сходство во влиянии плотности каскадов на явления в Si и SiC и существенные различия между остальными материалами.

2. Разработан набор методов моделирования каскадов атомарных и молекулярных ионов и определения параметров усреднённых индивидуальных каскадов смещений в твёрдых мишенях в широком диапазоне энергий ионов. Выполнен большой объём расчётов для различных условий (пар ион-мишень и энергий ионов), результаты которых позволили выявить и разделить вклады различных механизмов.

3. Подробно изучено накопление структурных нарушений в *кремнии* при облучении атомарными и кластерными ионами в широком диапазоне энергий, доз и плотности потока ионов. Установлено, что вторичное дефектообразование играет определяющую роль в появлении молекулярного эффекта при внедрении ионов  $PF_2$ , тогда как для ионов  $PF_4$  он обуславливается как вторичными процессами, так и внутрикаскадным усилением генерации первичных точечных дефектов.

4. Показано, что при облучении *кремния* атомарными и молекулярными ионами средних масс процесс формирования поверхностных аморфных слоев линеен. Определена эффективность усиления генерации первичных смещений в

приповерхностной области при бомбардировке *кремния* молекулярными ионами  $\text{PF}_4^+$  в изучаемом диапазоне энергий.

5. Установлено, что локальное повышение плотности каскадов смещений при бомбардировке SiC молекулярными ионами вызывает усиленное образование радиационных нарушений, как на поверхности, так и в области между поверхностным и объёмным максимумами. Обнаружена зависимость эффективности молекулярного эффекта в SiC от плотности ионного тока. Определён основной механизм молекулярного эффекта в карбиде кремния – нелинейное усиление вторичного дефектообразования.

6. Доказано, что третий пик на распределении дефектов по глубине ZnO (помимо поверхностного и объёмного максимумов) образуется при превышении пороговой плотности каскадов смещений. Изучено его поведение в зависимости от этой плотности.

7. Установлено, что изменение в широком диапазоне таких параметров облучения, как плотность каскадов смещений, температура образца и плотность тока ионов не влияет на ход накопления нарушений в объёме ZnO.

8. Экспериментально обнаружена и подтверждена модельными расчётами существенная внутрикаскадная рекомбинация первичных точечных дефектов формируемых ионами в *нитриде галлия*, а также нелинейное усиление их генерации в плотных каскадах смещений, создаваемых тяжёлыми и молекулярными ионами.

9. Обнаружена пороговая зависимость скорости роста поверхностного аморфного слоя и скорости аморфизации в объёме от плотности каскада смещений при температурах от 77 до 300 К. Предложена методика расчёта и определено значение этого порога.

10. Переход от облучения GaN атомарными ионами  $\text{P}^+$  к облучению молекулярными ионами  $\text{PF}_2^+$  и  $\text{PF}_4^+$  приводит к существенному росту шероховатости поверхности и переходу от превалирования свеллинга к преимущественному распылению поверхности. Развитие топографии и сдвиг поверхности при бомбардировке нитрида галлия определяется плотностью каскадов столкновений.

11. Показано, что поведение объёмного максимума структурного разупорядочения в нитриде галлия определяется (i) эффективным поглощением генерируемых подвижных точечных дефектов на внутренней границе поверхностного аморфного слоя и (ii) увеличением эффективной диффузионной длины этих дефектов вследствие насыщения стоков в объёме.



12. Обнаружен новый механизм увеличения эффективности ионно-стимулированных процессов в *нитриде галлия* – усиленное образование больших дефектных кластеров при термализации каскадов смещений высокой плотности.

13. Показано, что рост поверхностного сопротивления в большом наборе различных *широкозонных полупроводников* при бомбардировке легкими ионами МэВ энергий определяется единым механизмом образования комплексов из точечного дефекта и атома легирующей примеси.

### **Теоретическая значимость работы**

Работа вносит существенный вклад в понимание процессов взаимодействия ускоренных ионов с полупроводниками. Разработанные методы определения плотности каскадов смещений применимы к широкому спектру материалов и позволят значительно расширить имеющееся понимание механизмов ионно-стимулированного изменения свойств не только одно-, но и многокомпонентных мишеней. Полученные результаты и выводы из материалов диссертации являются основой для дальнейшего развития теоретических представлений о механизмах модификации приповерхностных слоёв облучением атомарными и молекулярными ионами средних энергий.

### **Практическая значимость работы**

Результаты, полученные в работе, будут использованы при разработке методик и протоколов применения ионных пучков для направленного изменения свойств различных материалов. В частности, для предсказания уровня повреждения кремния, нитрида галлия, оксида цинка и карбида кремния при их облучении атомарными и молекулярными ионами различных масс в широком диапазоне энергий, плотностей ионного тока, температур подложки. Учет изменения топографии поверхности и изменения толщины облучённых слоев необходим при изготовлении приборов на основе нитрида галлия. Разработанные методики также важны для создания радиационно-стойких приборов на основе широкозонных полупроводниковых материалов.

### **Методология и методы исследования**

Методологической основой исследования являются методы исследования и подходы, развитые в многочисленных научных трудах по вопросам взаимодействия ускоренных ионов с веществом. В качестве экспериментальных методов использовались такие хорошо разработанные методики, как ионная имплантация, методы спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния, атомно-силовая микроскопия и спектроскопия в видимом свете. Теоретические методы, используемые в работе, основаны на системном подходе к проведению

исследований и анализу получаемых результатов и базируются на апробированных постулатах. В ходе исследований использовалось возможно большее число различных взаимно дополняющих экспериментальных и теоретических подходов, что позволило комплексно изучать и анализировать наблюдаемые явления и процессы.

### **Степень достоверности полученных результатов**

Достоверность результатов и выводов работы обеспечивается тщательной разработкой методики ионного облучения и способов анализа изменений свойств облученных объектов, использованием апробированных методов измерений параметров модифицированных слоёв, а также соответствием выводов современным теоретическим представлениям. Надежность результатов моделирования обеспечивается применением проверенных расчётных методов, выбором параметров моделирования, воспроизводящих реальные свойства материалов. Результаты не противоречат литературным данным в тех случаях, когда сопоставление возможно. Дополнительную уверенность в достоверности результатов обеспечивает комплексный подход к исследованиям и анализу полученных данных, позволяющий изучать явление с возможно большего числа сторон.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Плотность точечных дефектов в каскадах столкновений существенно влияет на радиационно-стимулированные явления во всех изученных полупроводниках, но механизмы этого влияния различны для разных материалов.
2. Разработанный комплекс расчётных методов позволяет предсказать плотность усреднённых индивидуальных каскадов смещений как атомарных, так и молекулярных ионов, глубины, на которых возможно возникновение молекулярного эффекта, а также разделять вклады различных механизмов в его эффективность.
3. Молекулярный эффект в кремнии и карбиде кремния возникает вследствие одновременного проявления (i) нелинейного усиления генерации первичных точечных дефектов в каскадах смещений высокой плотности, и (ii) нелинейного формирования структурных нарушений в ходе вторичного дефектообразования, причём для ионов  $\text{PF}_2$  в основном играет роль второй процесс, а для ионов  $\text{PF}_4$  существенны оба.
4. Эффективность накопления дефектов в объёме оксида цинка в диапазоне доз 1-12  $\text{дра}$  определяется соотношением  $n_d^{\text{max}} = 3 \times \Phi_{\text{дра}}$ , вне зависимости от плотности каскадов смещений, температуры мишени и плотности потока ионов в

исследованных диапазонах. При превышении плотности каскада смещений порогового значения 0.12 ат.% в ZnO формируется промежуточный пик дефектов, скорость сдвига которого вглубь прямо пропорциональна этой плотности.

5. Ход всех ионно-стимулированных процессов (накопления аморфной фазы, сдвига поверхности и формирования рельефа, распыления и подавления фотолюминесценции) в GaN в значительной мере определяется плотностью смещений в индивидуальных каскадах.

6. Зависимость эффективности формирования устойчивых повреждений в GaN от плотности индивидуальных каскадов смещений имеет пороговый характер. При достижении критической величины 0.8 ат.% эффективность всех процессов дефектообразования существенно возрастает.

### **Публикации и апробация работы**

Оригинальные результаты по теме диссертационного исследования представлены в 22 публикациях в рецензируемых научных изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора наук, а также в 12 статьях в трудах конференций. По материалам диссертации сделано 3 приглашённых доклада на международных конференциях Кремний 2012, ISI-2013 и ICACS-2016.

Результаты работы докладывались и обсуждались автором с 2004 по 2017 год на семинарах в СПб Политехническом Университете, а также были представлены в 68 докладах, сделанных на 8 Всероссийских и 38 Международных конференциях: XVI, XVII, XIX, XX, XXI, XXII Международные конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью» (Звенигород 2003, 2005, 2009, 2011, Ярославль 2013, Москва 2015); XX Всероссийском совещании по взаимодействию излучений с веществом (Нижний Новгород 2004); 21, 23, 24, 25, 26, 27 International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-2004 Genova, Italy; ICACS-2008 Phalaborwa, South Africa; ICACS 2010 Krakow, Poland; ICACS 2012 Kyoto, Japan; ICACS 2014 Debrecen, Hungary; ICACS-2016, Lanzhou, China); 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46 Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, (Москва 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016); 16, 17, 19 International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM 2008 Dresden, Germany; IBMM 2010 Montreal, Canada; IBMM 2014 Leuven, Belgium); 2 International Meeting on Recent developments in the Study of Radiation Effects in Matter (Crete, Greece 2008); II, III, IV, V, VI Всероссийская конференция «Физические и физико-химические основы ионной имплантации (Казань 2008, Нижний Новгород 2010, 2014, 2016, Новосибирск 2012); MRS 2008

Fall Meeting, (Boston, USA 2008); Конференции европейского материаловедческого общества E-MRS (Strasbourg, France 2009; Nice, France 2011; Warsaw, Poland 2012; Lille, France 2014); Nordic Semiconductor Meeting (NSM 2009, Reykjavik, Iceland); 15 International conference on Radiation Effects in Insulators (REI-15 Padova, Italy 2009); 18 International Conference on Ion Implantation Technology (ИТ 2010 Kyoto, Japan); IX, X, XI конференции Кремний (Санкт-Петербург, 2012; Иркутск, 2014; Новосибирск, 2016); International workshop “Particle - surface interactions: from surface analysis to materials processing” (Luxembourg, 2013); 2, 3 International Conference on Nanostructuring by Ion Beams (Jaipur, India, 2013; Agra, India 2015); The International Conference on Computer Simulation Of Radiation Effects In Solids (COSIRES 2014, Alicante, Spain 2014).

### **Личный вклад автора в получение результатов**

Основные результаты получены автором лично, или при его непосредственном участии. Все экспериментальные исследования планировались и выполнялись при непосредственном участии автора, под его руководством, или в сотрудничестве с научным консультантом, проф. А.И.Титовым и инженерами А.Ю.Азаровым и К.В.Карабешкиным. Модели разрабатывались в содружестве с научным консультантом А.И.Титовым. Методики, алгоритмы и программы расчетов по моделям, а также определения параметров индивидуальных каскадов разработаны и реализованы автором лично. Большинство модельных расчётов также выполнено лично автором, а часть проделана студентами, в рамках созданных автором подходов и под руководством автора. Постановка задач и анализ результатов моделирования методом молекулярной динамики выполнялись автором в сотрудничестве с группой проф. К. Нордлунда (университет г. Хельсинки) и проф. А.И.Титовым. Моделирование проводилось при непосредственном участии автора.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, содержащих оригинальные результаты исследований, заключения, списка условных сокращений и обозначений, списка цитируемой литературы, содержащего 193 источника, списка работ автора по теме диссертации. Общий объем диссертации составляет 193 страницы, включая 97 рисунков и 15 таблиц.

**В первой главе** содержится общая характеристика работы.

**Во второй главе** описаны особенности формирования нарушений кристаллической структуры полупроводников при их бомбардировке ионами с энергиями в диапазоне 10 кэВ – 1 МэВ, установленные к моменту начала

описанных в диссертации исследований. Приведены данные по влиянию различных параметров облучения на этот процесс. Рассмотрены некоторые механизмы накопления разупорядочения решётки и способы их экспериментального изучения. Показано, что определяющими параметрами являются тип иона и материал мишени, энергия ионов и плотность их потока, температура мишени и плотность каскадов смещений, формируемых ионами. Описан широкий спектр имеющихся методов экспериментальных исследований радиационно-индуцированных явлений в различных материалах, рассматриваются условия и методы исследований, использованные в ходе работы над данной диссертацией.

Во второй части второй главы проведено обобщение и модификация предложенных ранее условий, соблюдение которых в ходе эксперимента необходимо для корректного сравнения получаемых результатов. Требование равенства энергий ионов в расчёте на атомную единицу массы заменено на требование подобия профилей генерации смещений по глубине. Проверена корректность данного подхода для различных мишеней, показавшая хорошее совпадение, как профилей, так и энергетических спектров смещённых атомов. Рассмотренный подход позволяет дополнительно расширить набор ионов, для которых возможно корректное исследование влияния плотности каскадов смещений на ход и эффективность радиационно-индуцированных процессов. На основе этих условий сделан вывод о том, что для выявления эффектов, связанных с плотностью индивидуальных каскадов смещений, генерируемых разными ионами, необходимо проводить облучение ими до достижения одинакового количества смещений атомов мишени, рассчитываемого в рамках приближения парных столкновений ( $dpa$ ). Также требуется поддерживать одинаковыми скорости генерации этих смещений ( $dpa/c$ ). Обоснована возможность использовать код TRIM для определения соответствующих доз и плотностей ионного тока.

Далее описаны предложенные и развитые в ходе работы оригинальные подходы к численному расчёту параметров индивидуальных каскадов смещений, основанные на анализе результатов моделирования статистически значимого количества каскадов смещений методом Монте-Карло в приближении парных столкновений. Первая из предложенных методик основана на определении среднего поперечного расстояния, на которое сместится центр распределения вакансий в усреднённом индивидуальном каскаде  $L_{scatter}$  и среднего диаметра  $D_{cascade}$ , в пределах которого будет сосредоточено основное количество вакансий,

составляющих усреднённый каскад. Из полученных данных рассчитывается средняя плотность индивидуального каскада смещений одноатомного иона  $f_{av\_ind}$ , а также можно оценить глубины, до которых возможно перекрытие индивидуальных каскадов, создаваемых атомами-компонентами кластерного иона. Это глубины, при которых  $L_{scatter} < D_{cascade}$ . Для определения плотности каскада молекулярного иона вводится функция перекрытия каскадов  $F_{overlap}$ . Средняя концентрация точечных дефектов в кластерном каскаде, состоящем из  $n$  одинаковых атомов, будет равна  $f_{av\_n} = F_{overlap} \cdot f_{av\_ind}$ .

Также рассмотрены первичные процессы, происходящие при бомбардировке молекулярными ионами. В этом случае составляющие молекулу атомы попадают на поверхность мишени практически в одной точке (см. рис. 1). Энергия преодоления поверхностного барьера и электронные потери на первых ангстремах пути оказываются существенно выше энергии связи атомов, поэтому естественно предположить, что молекула сразу диссоциирует на компоненты, которые далее движутся независимо. Каждый из них, естественно, производит смещения атомов, причем на начальных участках траекторий (вблизи точки входа) каскады смещений, создаваемых атомарными компонентами, составлявшими молекулярный ион, генерируются в одной области пространства, и происходит их перекрытие. Это перекрытие приводит к локальному увеличению плотности образованных дефектов, что, в свою очередь, может повысить

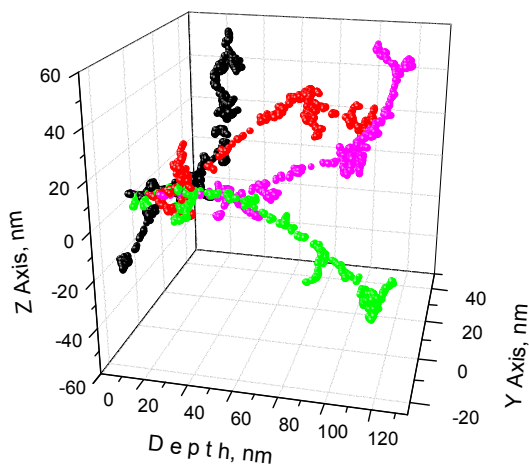


Рис. 1. Схематическое изображение перекрытия 4 индивидуальных каскадов смещений ионов фосфора с энергией 65 кэВ в кремнии. Видна сложная форма индивидуальных каскадов, их перекрытие вблизи точки влета молекулы  $P_4$  и разбегание с ростом глубины, вызывающее уменьшение величины молекулярного эффекта.

эффективность ионного воздействия в этой области, то есть возникает, так называемый, молекулярный эффект (МЭ). Далее в разделе описан оригинальный способ расчёта эффективности молекулярного эффекта, в том случае, когда он определяется механизмом спонтанной аморфизации микрообъёмов мишени при возникновении в них концентрации дефектов выше критической. Путём анализа крайних случаев определены значения параметров, необходимые для проведения моделирования. Предложенные методики расчёта параметров каскадов смещений и эффективности молекулярного эффекта

будут использованы в последующих главах для анализа полученных экспериментальных данных и выделения роли различных механизмов.

**В третьей главе** рассмотрены особенности возникновения

изолирующего состояния в легированных широкозонных полупроводниках при их

облучении легкими ионами с энергиями порядка сотен кэВ – нескольких МэВ.

Каскады смещений, формируемые при торможении ионов с указанными

энергиями, состоят практически только из отдельных точечных дефектов (вакансий и междоузельных атомов).

Такие дефекты обладают значительной подвижностью в широком диапазоне температур облучения, поэтому

формирование радиационных нарушений в данном случае будет вызвано образованием из них различных стабильных комплексов.

Проанализированы возможные механизмы происходящих процессов и выбрана наиболее адекватная модель изменения проводимости широкозонных полупроводников под действием

облучения быстрыми легкими ионами. Показано, что механизм столь сильного роста сопротивления в основном связан с образованием комплексов, состоящих

из ионно–индуцированных точечных дефектов и атомов легирующей примеси. При этом мелкий уровень легирующей примеси либо смещается в глубину

запрещённой зоны, либо вообще из неё уходит. В обоих случаях комплекс захватывает обратно тот носитель, который был отдан в зону, снижая тем самым

их концентрацию. Таким образом, радиационно–индуцированный рост поверхностного сопротивления объясняется снижением концентрации носителей

вследствие “выключения” легирующей примеси, сопровождаемой обратным захватом носителя из соответствующей зоны.

Расчётные зависимости поверхностного сопротивления хорошо совпадают с экспериментальными данными, особенно при облучении легкими ионами и при

невысоких начальных концентрациях носителей (см. рис. 2). Развитая модель описывает процесс формирования изоляции в целом ряде различных

широкозонных материалов (GaN, ZnO, AlGaAs, InGaP) при малых плотностях ионного тока. В частности, она описывает зависимость поверхностного сопротивления от дозы и от количества атомных смещений, производимых

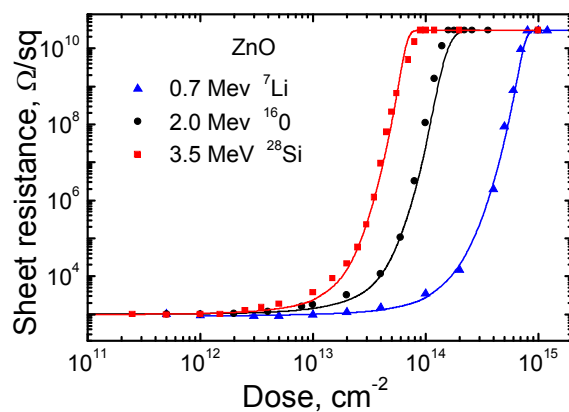


Рис. 2. Экспериментальные [17] (символы) и расчетные (линии) зависимости поверхностного сопротивления ZnO от дозы облучения различными ионами.

пучком. Кроме того, она объясняет характер зависимости пороговой дозы образования изоляции от начальной концентрации носителей и количества атомных смещений. Небольшие расхождения экспериментальных данных и расчётных кривых наблюдаются в областях перехода от малых доз к большим и в области пороговых доз формирования изоляции. Лучшего их согласия можно достичь, включив в рассмотрение дополнительно (i) изменение подвижности носителей с ростом дозы; (ii) неоднородность генерации подвижных точечных дефектов по глубине образца; (iii) образование дополнительных типов комплексов простейших дефектов, создающих глубокие уровни в запрещенной зоне; (iv) нелинейные эффекты, связанные с ростом плотности генерации дефектов при увеличении массы иона. Последнее должно также описать эффекты, связанные с плотностью ионного тока.

**В четвёртой главе** рассматривается влияние плотности каскадов смещений на формирование дефектов структуры в *кремнии* и *карбиде кремния* в широком диапазоне плотностей ионного тока, доз и энергий ионов. Описаны результаты экспериментального изучения и теоретических исследований причин возникновения молекулярного эффекта при облучении этих материалов небольшими молекулярными ионами. В ходе работы получен большой объём экспериментальных данных о трансформации распределений структурных нарушений по глубине и молекулярном эффекте при облучении этих полупроводников ионами в достаточно широком диапазоне доз и энергий. Пример такого распределения приведён на рис. 3. Видно, что тяжёлые атомарные ионы формируют области с повреждённой кристаллической структурой на

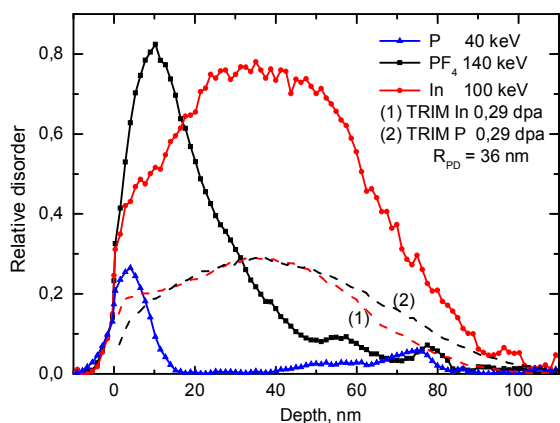


Рис. 3. Распределения дефектов по глубине при имплантации в кремний ионов P<sup>+</sup> и PF<sub>4</sub><sup>+</sup> с энергией 1.3 кэВ/а.е.м и In с энергией 100 кэВ до дозы 0.29 DPA. Пунктиром показаны расчётные (TRIM) распределения концентрации вакансий для ионов P и In.

глубине максимума упругих потерь  $R_{pd}$ . Эффективность накопления устойчивых нарушений в приповерхностной области кремния является наиболее высокой для молекулярных ионов. В обоих этих случаях концентрация стабильных дефектов в указанных областях мишени оказалась выше, чем предсказывает приближение парных столкновений. Бомбардировка относительно лёгкими ионами P<sup>+</sup>, напротив, приводит к меньшим уровням концентрации устойчивых повреждений, чем



предсказано в рамках приближения парных столкновений. Таким образом, плотность индивидуальных каскадов смещений оказывает существенное влияние на ход образования структурных нарушений. Действительно, скорость генерации первичных смещённых атомов, их полные количества и распределения по глубине для всех трёх ионов ( $\text{In}^+$ ,  $\text{P}^+$  и  $\text{PF}_4^+$ ) совпадают (см. пунктирные кривые на рис. 3). Единственным различием является разница в плотности каскадов, генерируемых ионами.

Во всех исследованных случаях *в кремнии*, ионы  $\text{PF}_4^+$  создают в приповерхностных слоях мишеней значительно больше стабильных дефектов, чем ионы  $\text{P}^+$ , т.е. наблюдается молекулярный эффект (МЭ). Показано, что глубина, до которой проявляется молекулярный эффект, мало зависит от энергии иона и составляет  $\sim 40$  нм. Внедрение молекулярных ионов  $\text{PF}_4^+$  приводит к формированию практически одномодальных профилей распределения радиационных дефектов, максимум которых примыкает к поверхности (см. рис. 1). Последнее связано с усилением генерации первичных смещений у поверхности при перекрытии там субкаскадов, генерируемых атомарными компонентами молекулярных ионов. Сверхлинейное усиление генерации точечных дефектов вызвано нелинейными процессами в объединённых каскадах из-за высокой плотности атомных смещений.

При помощи предложенного в главе 2 алгоритма сделана оценка глубин, до которых может происходить перекрытие каскадов столкновений компонентов иона  $\text{PF}_4^+$ , а также глубин, до которых эти каскады развиваются достаточно близко для эффективного взаимодействия дефектов из разных каскадов. Полученные данные удовлетворительно согласуются с экспериментом.

При помощи оригинальной методики произведен расчет эффективности молекулярного эффекта, обусловленного явлением спонтанной аморфизации микрообъёмов мишени при превышении в них пороговой плотности дефектов. Обнаружено, что при увеличении энергии от 0.6 до 3.2 кэВ/а.е.м. эффективность данного механизма падает от значения  $\sim 3$  до значения  $\sim 1.5$  соответственно. Невысокие

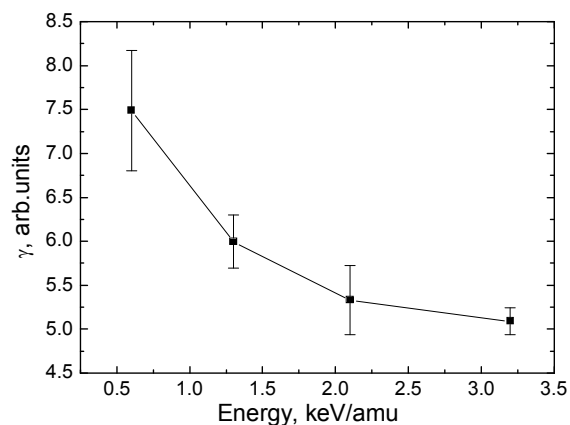


Рис. 4. Зависимость от энергии усиления генерации первичных дефектов в каскадах смещений в приповерхностной области Si при облучении ионами  $\text{PF}_4$  по сравнению с атомарными ионами P.

полученные расчетные значения означают, что спонтанная аморфизация является не единственной причиной экспериментально наблюдаемого МЭ.

Экспериментально показано, что процесс формирования поверхностного аморфного слоя определяется диффузией точечных дефектов к границе аморфного слоя и его эффективность прямо пропорциональна концентрации этих дефектов. Этот результат использован для выполнения количественной оценки усиления генерации первичных дефектов на каскадной стадии. В расчётах использованы экспериментальные зависимости толщин поверхностных аморфных

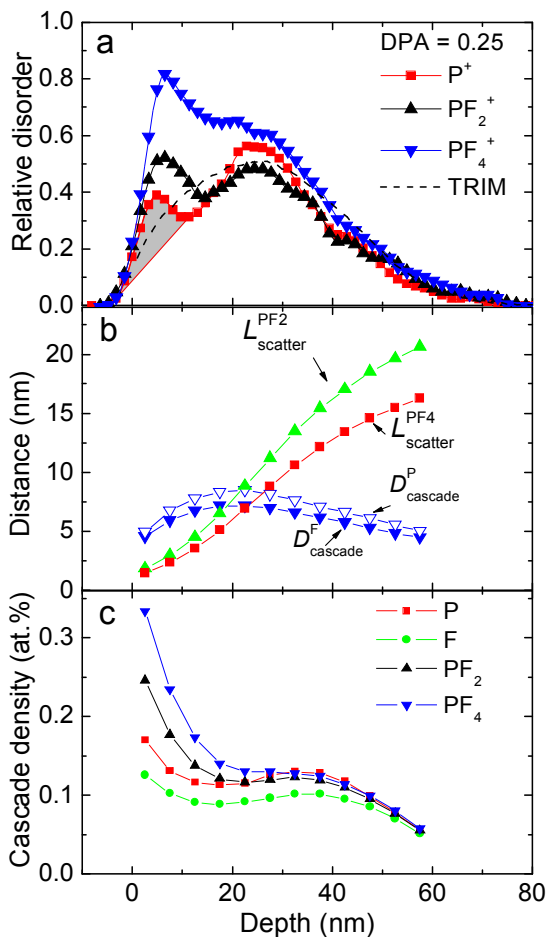


Рис. 5. (а) Распределения концентрации дефектов в SiC, облучённом разными ионами с энергией 1.3 кэВ/а.е.м. Пунктиром показана расчётная (TRIM) функция генерации вакансий. (б) Среднее расстояние между центрами каскадов смещений, созданных атомными компонентами кластерных ионов ( $L_{scatter}$ ), и средний диаметр индивидуального каскада столкновений для каждого компонента ( $D_{cascade}$ ) как функции от глубины SiC. (с) Плотности усреднённых индивидуальных каскадов смещений разных ионов.

слоёв (ПАС) сформированных ионами  $P^+$  и  $PF_4^+$  от дозы и модель формирования поверхностного аморфного слоя в результате связывания простейших точечных дефектов, диффундирующих к его границе. Толщины ПАС извлекались из RBS спектров при помощи оригинального алгоритма при малых дозах ионов, чтобы избежать эффектов, связанных с насыщением. Итоговая зависимость показана на рис. 4. Видно, что при энергии 0.6 кэВ/а.е.м. молекулы  $PF_4^+$  создают в  $\sim 7.5$  раз больше мобильных простейших дефектов, чем ионы  $P^+$ , а с ростом энергии эта величина снижается до  $\sim 5$ .

Полученный комплекс результатов свидетельствует, что МЭ в Si при имплантации в него ионов  $PF_2$  связан с нелинейными процессами вторичного дефектообразования (динамического отжига), а при внедрении ионов  $PF_4^+$  определённый вклад в него вносит и формирование нелинейных энергетических пиков.

**В карбиде кремния,** экспериментально исследована трансформация распределений

структурных нарушений по глубине при имплантации в SiC атомарных ( $P^+$ ) и кластерных ( $PF_2^+$  и  $PF_4^+$ ) ионов с энергией 1.3 кэВ/аеи по мере роста дозы. Установлено, что накопление стабильных нарушений идёт существенно более эффективно при бомбардировке кластерными ионами по сравнению с атомарными. Существенно при этом возрастает и эффективность повреждения в области между поверхностным и объёмным пиками, в области перекрытия каскадов, соответствующих атомным компонентам молекулярного иона. Таким образом, имеет место сильный молекулярный эффект. Из рис. 5 (а, б) видно, что область усиленного дефектообразования при облучении молекулами очень хорошо коррелирует с областью возможного перекрытия каскадов ( $\sim 20$  нм). Тогда появление МЭ связано с локальным повышением плотности индивидуальных каскадов смещений, возникающей в показанной на рис. 5 (б) области перекрытия. Эти качественные соображения подтверждаются выполненными модельными расчётами, плотностей каскадов, результат которых приведён на рис. 5 (с). Действительно, локальная плотность индивидуальных каскадов ионов  $PF_4^+$  в приповерхностной области почти в 2 раза превышает таковую для ионов  $P^+$ . Причём с увеличением глубины перекрытие постепенно ослабевает, и плотность каскадов молекул также падает.

Молекулярный эффект при имплантации в SiC ионов  $P^+$  и  $PF_n^+$  изучен в широком диапазоне плотностей потока ионов ( $2 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-2}$  дпа/с). Установлена сильная зависимость МЭ от этого параметра в области глубин, где молекулярный эффект имеет место. Это говорит о том, что, в случае имплантации небольших кластерных ионов в SiC, определяющую роль в молекулярном эффекте играет механизм нелинейности процессов динамического отжига / вторичного дефектообразования.

Из всей совокупности данных, полученных для имплантации ионов в SiC, при сравнении их с данными по молекулярному эффекту в Si, полученных нами, следует, что **процессы, связанные с плотностью каскадов смещений, в этих двух материалах весьма сходны.**

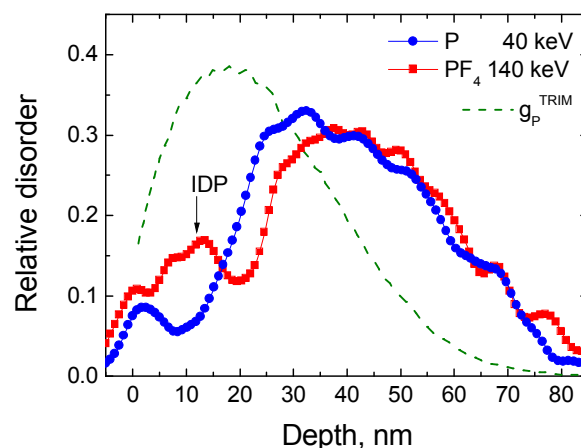


Рис. 6. Извлечённые из RBS спектров распределения структурных дефектов по глубине ZnO после облучения ионами  $P^+$  и  $PF_4^+$  до дозы 10.5 дпа (сплошные символы). Также показан расчётный (TRIM) профиль генерации точечных дефектов атомарными ионами P (шкала ординат для него выбрана условно).

В пятой главе описаны результаты экспериментального исследования процессов накопления нарушений структуры в **оксиде цинка** при его облучении небольшими молекулярными ионами, а также тяжёлыми атомарными ионами в широком диапазоне масс и энергий. Показано, что во всех исследованных случаях облучения ZnO формируются пик структурных дефектов в объёме мишени (объёмный максимум дефектов, ОМД) и небольшой пик в области поверхности. Пример полученных распределений дефектов в оксиде цинка приведён на рис. 6. Поведение ОМД во всех рассмотренных случаях имеет сходный характер. Объёмный максимум лежит глубже  $R_{pd}$ , и с ростом дозы ионов смещается дальше вглубь образца, а его величина  $n_d^{max}$  линейно растёт с дозой

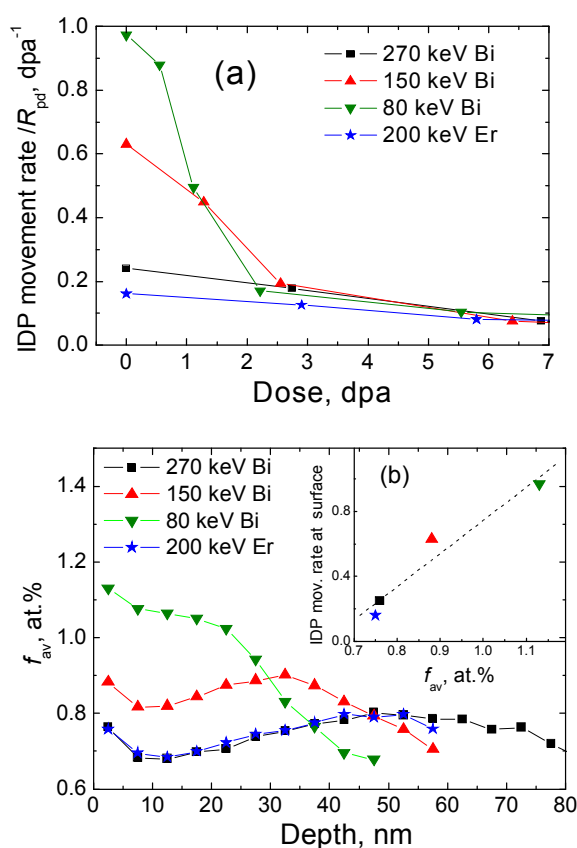


Рис. 7. (а) Скорость сдвига промежуточного пика дефектов вглубь ZnO, отнесённая к глубине максимума профиля генерации дефектов  $R_{pd}$ . (б) Плотности индивидуальных каскадов смещений, создаваемых в ZnO атомарными ионами в зависимости от глубины. Расчёт с учётом образования субкаскадов. Врезка показывает зависимость скорости смещения ППД (нормированной на  $R_{pd}$ ) от плотности каскада на поверхности мишени. Пунктирная линия проведена для облегчения восприятия.

ионов от 1 до 12 dpa, а затем выходит на насыщение. В этом диапазоне доз уровень дефектов в ОМД при облучении оксида цинка ионами в широком диапазоне масс и энергий, можно заранее предсказать простым баллистическим моделированием в соответствии с выражением  $n_d^{max} = 3 \times \Phi_{dpa}$  (ат.%). Поведение ОМД не зависит от температуры мишени в диапазоне от 15 до 673 К и плотности потока ионов в диапазоне  $0.62 - 6.2 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ .

При превышении пороговой плотности смещений в каскадах ( $f_{av} = 0.12$  ат.% при расчёте по предложенной методике), между объёмным и поверхностным максимумами на RBS/C спектрах появляется дополнительный промежуточный пик дефектов (ППД, см. рис. 7). Его поведение сильно отличается от поведения ОМД. Площадь ППД оказывается постоянной величиной, не зависящей ни от дозы, ни от типа, ни от энергии ионов. С ростом дозы ионов ППД смещается вглубь мишени, причём на

начальном этапе (до дозы 2.5 dpa) скорость сдвига, нормированная на  $R_{pd}$ , линейно зависит от плотности каскадов смещений (см. рис. 7). При более высоких дозах она оказывается одинаковой для всех типов ионов. Промежуточный пик дефектов может возникать из-за (i) появления локальной разупорядоченной зоны вблизи поверхности, образуемой вследствие неполной аннигиляции приходящих туда точечных дефектов; (ii) локальных искажений решётки вследствие механических напряжений, создаваемых появлением дефектных кластеров и (iii) нарушения стехиометрии кристалла (потере кислорода) и формирования нанокластеров, обогащенных цинком. Последний эффект должен усиливаться при формировании каскадов большой плотности.

Обнаруженный характер накопления структурных нарушений в ZnO с ростом дозы ионов свидетельствует о том, что в этом материале чрезвычайно силен динамический отжиг генерируемых ионами точечных дефектов, поскольку лишь малая часть из смещённых в каскадах атомов и созданных вакансий принимает участие в образовании стабильных нарушений кристаллической решётки. Кроме того, энергетические пики практически не играют роли в образовании структурных нарушений в объёме ZnO. Формирование точечных дефектов в ходе развития каскада смещений происходит линейно. Существенную роль играет диффузия простейших дефектов и их связывание на центрах нуклеации, приводящее к формированию протяженных нарушений, видимых на электронно-микроскопических изображениях поперечных срезов.

**В шестой главе** описаны результаты исследований накопления дефектов структуры и модификации свойств *нитрида галлия* при ионной бомбардировке.

Рис. 8 показывает основные особенности получаемых распределений дефектов. Видно, что профили бимодальны и содержат два максимума, один на поверхности, соответствующий тонкому аморфному слою (ПАС), и второй – в объёме мишени. Объёмный максимум зарождается в районе максимума энерговыведения в упругих потерях и, с ростом дозы, постепенно увеличивает глубину своего положения, причём его величина выходит на насыщение на уровне ниже полной

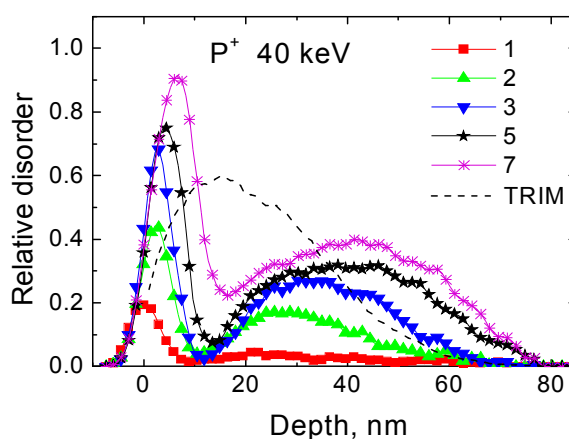


Рис. 8. Извлечённые из RBS спектров распределения структурных дефектов по глубине GaN после облучения ионами P<sup>+</sup> до различных доз (указаны на рисунке в 10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>). Также показан расчётный (TRIM) профиль генерации точечных дефектов.

аморфизации. Такая картина наблюдалась и ранее [14, 17] при облучении GaN ионами при комнатной температуре. Аморфизация мишени происходит от поверхности, за счёт увеличения толщины ПАС. Облучение молекулярными ионами  $PF_2^+$  и  $PF_4^+$  приводит к формированию более толстых аморфных слоёв на поверхности, чем слои, образуемые при бомбардировке ионами  $P^+$ .

В первой части шестой главы рассмотрены причины и предложена модель, описывающая поведение экспериментально обнаруженного во многих работах поведения объёмного максимума дефектов в нитриде галлия, а именно, сдвига ОМД вглубь мишени и насыщения на уровне ниже полной аморфизации. В основе предлагаемой модели лежат две основных физических причины: (i) мобильные точечные дефекты (МТД), создаваемые тормозящимися ионами, эффективно поглощаются на внутренней границе поверхностного аморфного слоя, что снижает их концентрацию и продвигает максимум распределения вглубь

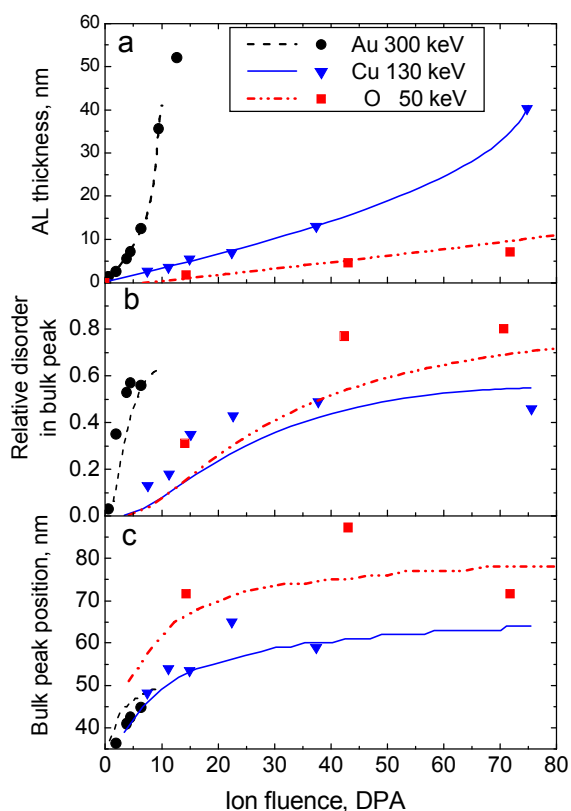


Рис. 9. (a) Толщина поверхностного аморфного слоя, (b) максимум относительной концентрации дефектов, и (c) положение объёмного пика в зависимости от дозы в GaN, облучённом ионами Au, Cu и O с энергиями 300, 130 и 50 кэВ соответственно. Символы – экспериментальные данные [17], линии на рис. (a) – полиномиальная интерполяция, на рис. (b) и (c) – результаты модельных расчётов.

мишени и (ii) возрастание эффективной диффузионной длины МТД, вызванное насыщением стоков в объёме мишени, что дополнительно увеличивает глубину, на которой могут формироваться дефекты структуры. Выполнена математическая формулировка модели и разработан метод численного решения полученной системы уравнений. Результаты расчётов показывают, что для широкого набора случаев предлагаемая модель качественно, а для некоторых и количественно (см. рис. 9), описывает поведение объёмного максимума дефектов в GaN при его облучении ускоренными ионами.

Далее приведены результаты подробных экспериментальных исследований накопления дефектов в нитриде галлия при его облучении атомарными и молекулярными ионами. Показано, что во всех случаях локальное повышение плотности каскадов



смещений в приповерхностной области при бомбардировке молекулярными ионами приводит к существенному ускорению формирования поверхностного аморфного слоя, то есть имеет место молекулярный эффект. Экспериментально установлено, что изменение плотности ионного тока на три порядка не сказывается на ходе формирования нарушений структуры. Последнее свидетельствует о том, что количество стабильных нарушений структуры, создаваемых в ходе вторичного дефектообразования, как в объёме, так и вблизи поверхности нитрида галлия, пропорционально концентрации точечных дефектов, созданных в каскадах смещений. Процесс вторичного дефектообразования идёт линейно.

Развита методика расчёта плотности каскадов смещений с учётом формирования субкаскадов при торможении тяжёлых и молекулярных ионов для более корректного анализа влияния этой плотности на ход ионно-стимулированных процессов. Проведён анализ влияния параметров расчёта на получаемые результаты. Установлено, что для тяжёлых ионов и ионов средних масс предлагаемый подход позволяет корректно сравнивать плотности каскадов и анализировать их влияние на эффективность радиационных процессов. Прделаны вычисления плотности каскадов и анализ эффективности радиационных процессов в зависимости от неё для чрезвычайно широкого спектра экспериментальных данных. Обнаружено, что в GaN, как скорость накопления дефектов в объёмном максимуме, так и скорость роста поверхностного аморфного слоя, не зависят от этой плотности до критической величины  $f_{av} = 0.8$  ат.%. При превышении этой величины **эффективность всех процессов** накопления стабильных повреждений при ионной бомбардировке GaN **резко увеличивается** (см. рис. 10). То есть, имеет место сильно нелинейный

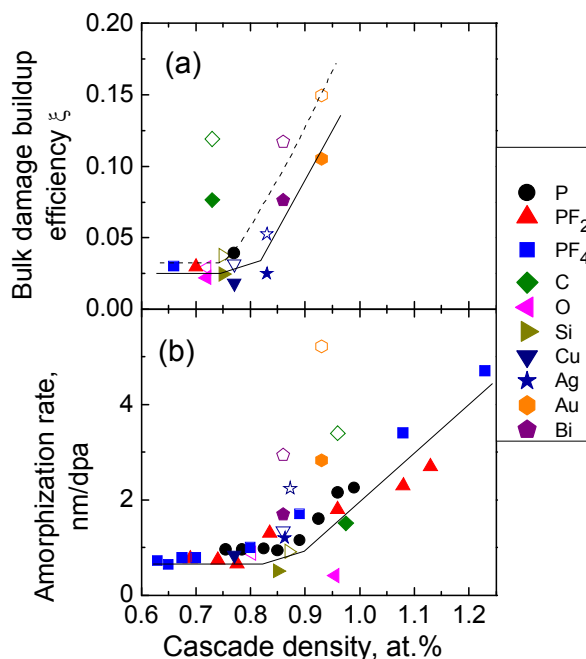


Рис. 10. (а) Эффективность накопления структурных нарушений в объёме  $\xi$  и (б) скорость роста поверхностного аморфного слоя в GaN в зависимости от плотности усреднённого каскада смещений, определяемой в случае (а) на глубине  $R_{PD}$ , а в случае (б) – на границе аморфный слой – кристалл. Линии проведены для наглядности восприятия. Открытые символы – для температуры 77 К, закрытые – 300 К.

пороговый процесс, эффективность которого не зависит от плотности ионного тока. Такое поведение объясняется возникновением нелинейных коллективных процессов в ходе передачи энергии от иона к атомам мишени при превышении пороговой плотности смещений в каскаде.

Проведены исследования топографии и сдвига поверхности GaN при его облучении атомарными и молекулярными ионами, обнаружен молекулярный эффект. Показано, что наблюдаемые явления имеют пороговый характер. Продемонстрировано, что обнаруженные эффекты вызваны конкуренцией процессов свеллинга, связанного с увеличением объёма облучаемого слоя вследствие его повреждения ионами и распыления мишени. При выраженном проявлении доминирования одного из них происходит изменение направления сдвига поверхности. Установлено, что в этих процессах решающую роль играет плотность каскадов смещений. Получены универсальные кривые, позволяющие, зная толщины формируемых аморфных слоёв и оценив плотности каскадов по предложенной выше методике, предсказать величину шероховатости, а также направление и величину сдвига поверхности.

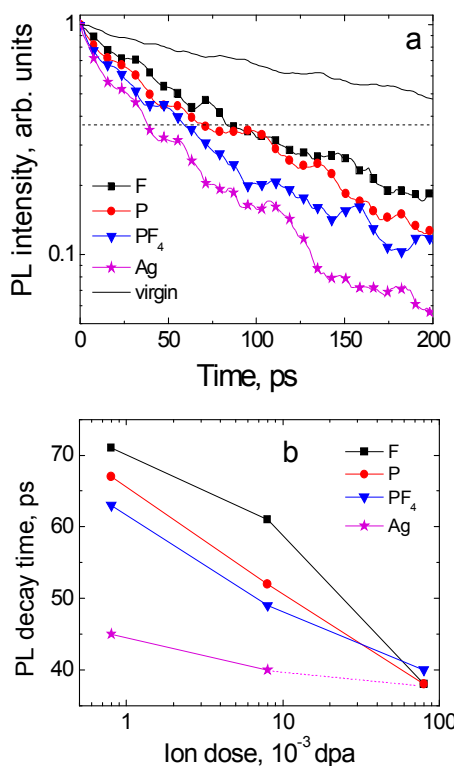


Рис. 11. Зависимость интенсивности сигнала люминесценции от времени для исходного GaN и образцов, облучённых различными ионами до дозы  $0.8 \times 10^{-3}$  dpa (показана одна из 5 экспериментальных точек) (a) и времена затухания  $t_D$  в зависимости от дозы при облучении разными типами ионов (b).

направление и величину сдвига поверхности.

Экспериментально исследованы зависимости интенсивности фотолюминесценции от дозы молекулярных и атомарных ионов. Изучено влияние облучения на кинетику спада интенсивности люминесценции при импульсной накачке в пикосекундном диапазоне. Установлено, что подавление жёлтой люминесценции облучением не зависит от типа иона. Её интенсивность падает с ростом эквивалентной дозы по степенному закону  $I_{YL} \sim \Phi_{dpa}^k$ , где  $k \approx 0.72$ . Фиолетовая люминесценция при малых дозах эффективнее подавляется тяжёлыми ионами, а затем снижение её интенсивности также перестаёт зависеть от используемого иона. Положение максимумов обеих полос остается постоянным во всех случаях. Облучение тяжёлыми ионами приводит к более быстрому затуханию свечения, чем облучение лёгкими (см. рис. 11).



Разная эффективность процессов связана с существенной зависимостью эффективности накопления дефектов от плотности каскадов смещений. В то же время, с ростом дозы, для всех использованных ионов время релаксации  $t_D$  стремится к единому значению  $t_D = 40$  пс. Поскольку глубина фотогенерации неравновесных носителей (150 нм) в несколько раз превышает толщину дефектного слоя (35 нм), их концентрация управляется диффузией и скоростью безызлучательной рекомбинации на интерфейсе “повреждённый слой” / “неповреждённый кристалл”. Тяжёлые и молекулярные ионы создают дефекты быстрее лёгких атомарных, поэтому и скорость рекомбинации на интерфейсе растёт быстро. В то же время, при достаточно большой дозе, концентрации дефектов становятся достаточными для того, чтобы скорость диффузии фотовозбуждённых носителей к границе уравнивалась, следовательно, и времена распада люминесценции, и интенсивность становятся одинаковыми.

Было выполнено моделирование процессов взаимодействия молекулярных и атомарных ионов с GaN методом молекулярной динамики (МД) при энергиях 50 эВ/а.е.м. и при равной экспериментальному значению 0.6 кэВ/а.е.м. Взаимодействие между атомами галлия и азота в решётке описывались многочастичным потенциалом Терсоффа. В расчётах использовалась мишень GaN со структурой вюрцита с открытой поверхностью в направлении (0001) и периодическими граничными условиями на боковых гранях. Два нижних слоя атомов ячейки жёстко закреплялись, чтобы избежать её дрейфа. Избыток тепла, принесенный падающими ионами, удалялся применением контроля температуры по Берендсену на периодических границах. Контроль давления не использовался, поскольку в системе присутствовала открытая поверхность. Ионы направлялись на открытую поверхность (0001) под углом  $7^\circ$  к нормали. Для уменьшения статистического разброса было промоделировано 20 независимых событий падения каждого из рассматриваемых ионов с энергией 50 эВ/а.е.м. и 50 событий для ионов с энергией 0.6 кэВ/а.е.м. Также было проведено по 3 серии кумулятивных расчётов до 50 последовательных падений ионов каждого вида.

В результате моделирования обнаружен сильный динамический отжиг создаваемых смещений, снижающий остаточную концентрацию точечных дефектов в 5-7 раз по сравнению с концентрацией в момент максимального развития каскада. Эта величина несколько меньше чем в металлах ( $\sim 10$ ), но существенно превышает эффективность внутрикаскадного отжига в кремнии ( $\sim 2$ ).

Выявлен эффект нелинейного усиления генерации точечных дефектов на этапе максимального развития каскадов смещений высокой плотности. В

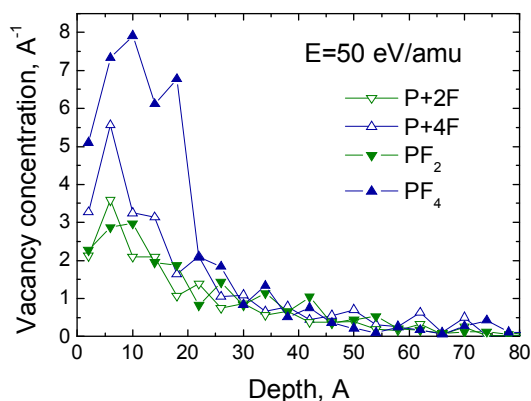


Рис. 12. Расчётные (МД) распределения вакансий, созданных молекулярными ионами, по глубине GaN в момент наибольшего развития каскада и линейные комбинации вакансий, созданных атомами – компонентами молекул. Видно нелинейное усиление генерации в приповерхностной области ( $< 20 \text{ \AA}$ ).

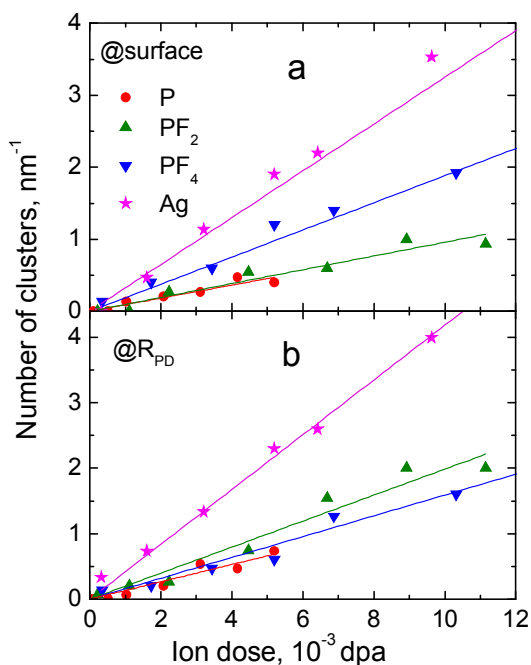


Рис. 13. Среднее количество больших (содержат  $> 20$  простейших дефектов) кластеров дефектов, создаваемых в GaN различными ионами вблизи поверхности мишени (a) и в районе максимума упругих потерь (b) в зависимости от дозы.

частности, на рис. 12 приведены распределения вакансий для случаев торможения молекул  $\text{PF}_2$  и  $\text{PF}_4$ , а также линейные комбинации вакансий, созданных атомарными ионами  $\text{P} + n \times \text{F}$ , полученные при энергии 50 эВ/а.е.м. Видно появление нелинейно большого их количества для молекулярного иона  $\text{PF}_4$  в приповерхностной области толщиной  $\sim 20 \text{ \AA}$ . Для тяжёлых ионов Ag этот эффект проявляется на всей глубине пробега. Распределения междоузельных атомов и дефектов замещения выглядят аналогично. Анализ пространственного расположения точечных дефектов показал, что большинство из них после термализации каскадов объединяются хотя бы в простейшие комплексы. Одиночными будут не более 35% от всех оставшихся дефектов.

Также моделирование одиночных и кумулятивно накапливаемых событий показало, что в области развития плотного каскада смещений (вблизи поверхности для молекулярных ионов  $\text{PF}_4$  и по всему объёму для тяжёлых ионов Ag) в мишени со значительной вероятностью сформируются кластеры, состоящие из большого количества точечных дефектов (см. рис. 13), в то время как при малой плотности каскадов этого не происходит. Такие дефектные кластеры будут устойчивы при комнатной температуре и вполне могут оказываться центрами нуклеации аморфной фазы. Таким образом, МД моделирование позволило выявить ранее неизвестный механизм формирования нарушений структуры в GaN. Сравнение экспериментальных данных и результатов МД моделирования

подчёркивает существенный вклад диффузионных процессов и вторичного дефектообразования, в частности, при формировании поверхностного аморфного слоя ионным облучением.

**В заключении** ещё раз сформулированы основные выводы работы.

### **Список цитируемой литературы**

1. Wigner, E. P. Theoretical Physics in the Metallurgical Laboratory of Chicago / E.P. Wigner // J. Appl. Phys.-1946.- Vol.17. - P. 857.
2. Kinchin, G. W. The displacement of atoms in solids by radiation / G. W. Kinchin, R. S. Pease // Rep. Prog. Phys. -1955.- Vol.18. - P. 1
3. Аброян, И.А. Физические основы электронной и ионной технологий / И.А.Аброян, А.Н.Андронов, А.И.Титов. - Москва: Высшая школа, 1984.
4. Nastasi, M. Ion Implantation and Synthesis of Materials / M. Nastasi, J.W. Mayer - Berlin–Heidelberg–N.Y.: Springer, 2006.
5. Davies, J.A. High Energy Density Collision Cascades and Spike Effects, in Ion Implantation and Beam Processing / J.A. Davies; ed. by J.S. Williams, J.M. Poate - Sydney: Academic Press, 1984. - P.81
6. Фелдман, Л. Основы анализа поверхности и тонких плёнок / Л.Фелдман, Д. Майер, пер. с англ. - Москва: Мир, 1989.
7. Kozole J. Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry, in Surface Analysis and Techniques in Biology / J. Kozole, N. Winograd; ed. by V.S. Smentkowski. – Switzerland: Springer International Publishing, 2014,- P.71.
8. Yamada, I. Materials processing by gas cluster ion beams / I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, A. Kirkpatrick // Mater. Sci. Eng. – 2001.-Vol. R34 - P. 231.
9. Popok, V.N. Energetic cluster ion beams: Modification of surfaces and shallow layers / V.N. Popok // Mater. Sci. Eng. - 2011.- Vol. R72. – P. 137.
10. Elliman, R.G. Advances in ion beam modification of semiconductors / R.G.Elliman, J.S.Williams // Current Opinion in Solid State and Materials Science.- 2015.-Vol. 19 – P. 49
11. Ion Beam Modification of Solids: Ion-Solid Interaction and Radiation Damage, ed. by W.Wesch and E. Wendler - Switzerland: Springer, 2016 г.
12. Kimoto, T. Fundamentals of Silicon Carbide Technology: Growth, Characterization, Devices and Applications / T. Kimoto, J.A. Cooper – Singapore: John Wiley & Sons, 2014. - P.271
13. Morkoç, H. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology / H. Morkoç, Ü. Özgür – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2009.- P.387
14. Morkoç, H. Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, GaN-based Optical and Electronic Devices / H. Morkoç – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2009
15. Heinisch, H. L. On the structure of irradiation induced collision cascades in metals as a function of recoil energy and crystal structure / H. L. Heinisch, B. N. Singh // Phil. Mag. A. - Vol. 67 - 1993. – P.407.
16. Titov, A.I. Molecular effect in semiconductors under heavy-ion bombardment: Quantitative approach based on the concept of nonlinear displacement spikes /

A.I. Titov, V.S. Belyakov, S.O. Kucheyev // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. - 2002.- Vol.194. - P. 323–332.

17. Kucheyev, S.O. Implant isolation of ZnO, / S.O. Kucheyev, C. Jagdish, J.S. Williams, P.N.K Deenapanray, M. Yano, K. Koike, S. Sasa, M. Inoue, K. Ogata // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93. - P. 2972.

## **Список работ, опубликованных по теме диссертации**

### Публикации в журналах из списка ВАК:

**A1.** Титов, А.И. Модель электрической изоляции GaN и ZnO при бомбардировке легкими ионами / А.И.Титов, П.А.Карасев, С.О.Кучеев // ФТП. – 2004. - т.38. - с. 1215-1222.

**A2.** Titov, A.I. Furthering the understanding of ion-irradiation-induced electrical isolation in wide band-gap semiconductors / A.I. Titov, P.A. Karaseov, S.O. Kucheyev // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. -2006.- Vol.243. - P. 79–82.

**A3.** Azarov, A.Yu. Effect of the density of collision cascades on ion implantation damage in ZnO / A.Yu. Azarov, S.O. Kucheyev, A.I. Titov, P.A. Karaseov // J. Appl. Phys. -2007.- Vol.102. - P. 083547(1-5).

**A4.** Azarov, A.Yu. Effect of collision cascade density on radiation damage in SiC / A.Yu. Azarov, A. I. Titov, P.A. Karaseov, A. Hallen // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. - 2009.- Vol.267. - PP. 1247–1250.

**A5.** Карасев, П.А. Плотность каскадов смещений кластерного иона: методика расчета и влияние на образование структурных нарушений в ZnO и GaN / П.А.Карасев, А.Ю. Азаров; А.И. Титов; С.О. Кучеев // ФТП. – 2009. - т. 43, вып.6. - с. 721-729.

**A6.** Titov, A.I. Effects of the density of collision cascades: Separating contributions from dynamic annealing and energy spikes / A.I. Titov, P.A. Karaseov, A.Yu. Azarov, S.O. Kucheyev // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. - 2009.- Vol.267. - PP. 2701-2704

**A7.** Kucheyev, S.O. Energy spike effects in ion-bombarded GaN / S.O. Kucheyev, A.Y. Azarov, A. I Titov, P.A Karaseov, T.M. Kuchumova // J.Phys.D:Appl.Phys. - 2009.- Vol.42. - PP. 085309-085318.

**A8.** Карасев, П.А. Методика расчета молекулярного эффекта при ионном облучении на основе пороговой плотности каскадов смещений / П.А.Карасев, Т.М.Кучумова // Научно-Технические Ведомости СПбГПУ, сер. физ.-мат. науки. – 2009. - т. 2(77). - с. 29.

**A9.** Azarov, A.Yu. Structural damage in ZnO bombarded by heavy ions / A.Yu. Azarov, A.I. Titov, P.A. Karaseov, S.O. Kucheyev, A. Hallén, A.Yu. Kuznetsov, B.G. Svensson, A.P. Pathak // Vacuum. - 2010.- Vol.84. - PP. 1058–1061.

**A10.** Titov, A.I. Model for radiation damage buildup in GaN / A.I. Titov, P.A. Karaseov, A.Yu. Kataev, A.Yu. Azarov, S.O. Kucheyev // Nucl.Instr.Meth.Phys. Res.B. - 2012.- Vol.277. - P. 80.

**A11.** Titov, A.I. Molecular effect on surface topography of GaN bombarded with PF<sub>n</sub> cluster ions / A.I. Titov, P.A. Karaseov, V.S. Belyakov, K.V. Karabeshkin, A.V. Arkhipov, S.O. Kucheyev, A.Yu. Azarov // Vacuum. - 2012.- Vol.86. - PP. 1638-1641.

**A12.** Карасёв, П.А. Молекулярно-динамическое моделирование образования дефектов при облучении GaN атомарными и молекулярными ионами / П.А.Карасёв, А.И. Титов, М.В.Улла, Ф. Джурабекова, А. Куронен, К. Нордлунд // Научно-Технические Ведомости СПбГПУ, сер. физ.-мат. науки.. – 2012. - т. 2(146). - с. 49-55.

**A13.** Карабешкин, К.В. Влияние плотности каскадов смещений на топографию и сдвиг поверхности GaN, облучаемого атомарными и молекулярными ионами / К.В.Карабешкин, А.И.Титов, П.А.Карасев, В.С.Беляков, А.В.Архипов // Научно-Технические Ведомости СПбГПУ, сер.физ.-мат. науки.–2012.- т. 2(146). - с. 55-61.

**A14.** Ullah, M.W. Atomistic simulation of damage production by atomic and molecular ion irradiation in GaN / M.W. Ullah, A. Kuronen, K. Nordlund, F. Djurabekova, P.A. Karaseov, A. I. Titov // J. Appl. Phys. - 2012.- Vol.112. - P. 043517 (1-5).

**A15.** Карасев, П.А. Особенности образования дефектов в кремнии при бомбардировке молекулярными ионами / П.А. Карасев, К.В. Карабешкин // Научно-Технические Ведомости СПбГПУ, сер. физ.-мат. науки. – 2012. - т. 3(153). - с. 64-70.

**A16.** Карабешкин, К.В. Накопление структурных нарушений при облучении кремния ионами  $PF_n^+$  различных энергий / К.В. Карабешкин, П.А. Карасев, А.И. Титов // ФТП – 2012. - т. 47. - вып.2. - с. 206-210.

**A17.** Titov, A.I. Effect of collision cascade density on swelling and surface topography of GaN / A.I. Titov P.A. Karaseov, K.V. Karabeshkin, V.S. Belyakov, A.V. Arkhipov, S.O. Kucheyev // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.B. - 2013.- Vol.315. - PP. 257-260.

**A18.** Ullah, M. W. Effects of defect clustering on optical properties of GaN by single and molecular ion irradiation / M. W. Ullah, A. Kuronen, F. Djurabekova, K. Nordlund, P.A. Karaseov, K.V. Karabeshkin, A. I. Titov // J. Appl. Phys. - 2013.- Vol.114. - PP. 183511(1-5).

**A19.** Карасёв, П.А. Нелинейный оптический эффект при облучении GaN малыми кластерными ионами / П.А. Карасёв, К.В. Карабешкин, А.И. Титов, В.Б. Шилов, Г.М.Ермолаева, В.Г. Маслов, А.О. Орлова // ФТП. – 2014. – т. 48. - вып. 4. - стр. 462-466.

**A20.** Ullah, M. W. Defect clustering in irradiation of GaN by single and molecular ions / M. W. Ullah, A. Kuronen, F. Djurabekova, K. Nordlund, A. I. Titov, P. Karaseov // Vacuum. - 2014.- Vol.105. - PP. 88-90.

**A21.** Karaseov, P.A. Experimental study and MD simulation of damage formation in GaN under atomic and molecular ion irradiation / P.A.Karaseov, K.V.Karabeshkin, E.E.Mongo, A.I.Titov, M.W. Ullah, A. Kuronen, F. Djurabekova, K. Nordlund // Vacuum.- 2016.- Vol.129. - PP. 166-169.

**A22.** Карабешкин, К.В. Влияние повышения плотности каскадов столкновений на эффективность генерации первичных смещений при ионной бомбардировке Si / К.В. Карабешкин, П.А. Карасев, А.И. Титов // ФТП – 2016. – т. 50. - вып. 8. - стр. 1009-1015.

#### Публикации в трудах конференций:

**K1.** Карасев, П.А. Модель электрической изоляции GaN и ZnO при бомбардировке быстрыми легкими ионами: Труды XVI Междун. Конф. «Взаимодействие ионов с

- поверхностью» (ВИП 2003) / П.А.Карасев, С.О.Кучеев, А.И.Титов. - М.: МГУ, 2003. - стр.82-86.
- К2.** Карасев, П.А. Электрическая изоляция в AlGaAs при бомбардировке легкими ионами: Труды XVII Междун. Конф. «Взаимодействие ионов с поверхностью / П.А.Карасев, А.И.Титов. - М.: МГУ, 2005. - стр.167-170.
- К3.** Беляков, В.С. Расчет параметров каскадов столкновений при бомбардировке кремния ионами: Труды XVI Междун. Конф. «Взаимодействие ионов с поверхностью» (ВИП 2009) / В.С.Беляков, П.А.Карасёв, А.И.Титов. - М.: МГУ, 2009. - т. 2. - стр. 53-56.
- К4.** Karaseov, P.A Molecular effect in Si: calculations based on threshold density of collision cascade: Proceedings of 19<sup>th</sup> Int. Conf. on Ion-Surface Interactions ISI-2009/ P.A Karaseov, T.M. Kuchumova, A.I. Titov, S.O. Kucheyev, A.Yu. Azarov. - Russia: MSU, 2009. - vol. 2. - pp. 98-101.
- К5.** Azarov, A.Yu. Structural damage in ZnO bombarded by heavy ions: Proceedings of 19<sup>th</sup> Int. Conf. on Ion-Surface Interactions ISI-2009/ A.Yu. Azarov, A.I. Titov, P.A. Karaseov, S.O. Kucheyev, A. Hallén, A.Yu. Kuznetsov, B.G. Svensson. Russia: MSU, 2009. - vol. 2. - pp. 32-35.
- К6.** Titov, A.I. Density of collision cascades in solids: Proceedings of 19<sup>th</sup> Int. Conf. on Ion-Surface Interactions ISI-2009 / A.I. Titov, P.A. Karaseov, S.O. Kucheyev, A.Yu. Azarov. - Russia: MSU, 2009. - vol. 2. - pp. 47-50.
- К7.** Titov, A.I. Molecular effect on surface topography of GaN bombarded with PF<sub>n</sub> cluster ions: Proceedings of XX Int. Conf. on Ion-Surface Interactions, ISI-2011 / A.I. Titov, P.A. Karaseov, V.S. Belyakov, K.V. Karabeshkin, A.V. Arkhipov, S.O. Kucheyev, A.Yu. Azarov. - Russia: MSU, 2011. - vol. 2. - pp.33-36.
- К8.** Ullah, M.W. Molecular dynamics simulations of damage buildup by atomic and molecular projectiles in GaN: Proceedings of XX Int. Conf. on Ion-Surface Interactions, ISI-2011 / M.W. Ullah, A. Kuronen, F. Djurabekova, K. Nordlund, P.A. Karaseov. - Russia: MSU, 2011. - vol. 1. - pp.250-254.
- К9.** Карабешкин, К.В. Структурные нарушения в кремнии при имплантации ионов PF<sub>n</sub>: Proceedings of XXI Int. Conf. on Ion-Surface Interactions, ISI-2013 / К.В.Карабешкин, П.А.Карасёв, А.И.Титов. – Russia: Politicheskaya Mysl', 2013. - Vol.2. - pp. 145-149.
- К10.** Karaseov, P.A. Influence of collision cascade density on damage formation in semiconductors: Proceedings of XXI Int. Conf. on Ion-Surface Interactions, ISI-2013 / P.A. Karaseov, A.I. Titov, K.V. Karabeshkin. – Russia: Politicheskaya Mysl', 2013. - Vol.1. - pp. 449-453.
- К11.** Карабешкин, К.В. Структурные нарушения в кремнии при имплантации ионов PF<sub>n</sub><sup>+</sup>. Часть II: Proceedings of XX Int. Conf. on Ion-Surface Interactions, ISI-2015 / К.В.Карабешкин, П.А.Карасёв, А.И.Титов – Russia: MEPhI Publishing, 2015. - Vol.2. - pp. 136-139.
- К12.** Karaseov, P.A. Experimental study and MD simulation of damage formation in GaN under atomic and molecular ion irradiation: Proceedings of XX Int. Conf. on Ion-Surface Interactions, ISI-2015 / P.A. Karaseov, A.I. Titov, K.V. Karabeshkin, M.W. Ullah, A. Kuronen, F. Djurabekova, K. Nordlund. – Russia: MEPhI Publishing, 2015. - Vol.2. - pp. 78-81.



