

P13-2019-60

М. Турек¹, К. Пышняк¹, А. Дроздзель¹,
Ю. А. Ваганов

ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ АРГОНА,
ИМПЛАНТИРОВАННОГО В ГЕРМАНИЙ

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

Турек М. и др.

P13-2019-60

Термодесорбция аргона, имплантированного в германий

Представлены результаты исследований термодесорбции Ar, имплантированного в германий (энергия имплантации 100 и 150 кэВ, доза имплантации $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Замечен резкий выход Ar при температурах 790–840 К в виде острых пиков спектра термодесорбции. Эти пики связаны, вероятнее всего, с выходом газа, который содержится в виде пузырей в полостях структуры германия. Анализ смещения положения пиков спектра термодесорбции позволил оценить по методу Редхеда величину энергии активации десорбции. Эти значения намного больше тех, которые были получены при измерениях термодесорбции He, имплантированного в германий.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем им. В. П. Дзелепова ОИЯИ и в Институте физики Университета им. М. Кюри-Склодовской (Люблин, Польша).

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2019

Turek M. et al.

P13-2019-60

Thermodesorption of Argon Implanted in Germanium

Thermal desorption spectroscopy (TDS) measurements of Ar implanted in germanium samples are reported. The Ar implantation energies were 100 and 150 keV while the fluence was $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. A sudden release of Ar at the temperatures 790–840 K was observed as sharp peaks of the thermodesorption spectrum. These peaks are probably related to the gas release from cavities in the germanium structure. Desorption activation energy of Ar was found using the Redhead analysis of the Ar peak shift. These values are much larger than the values obtained for thermodesorption of He implanted in germanium.

The investigation has been performed at the Dzhelepov Laboratory of Nuclear Problems, JINR, and at the Institute of Physics, M. Curie-Sklodowska University (Lublin, Poland).

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2019

ВВЕДЕНИЕ

Термин «термодесорбционная спектроскопия» обозначается аббревиатурой TDS (*thermal desorption spectroscopy*) или TPD (*thermal programmed desorption*) и означает наблюдение за выходом вещества из нагреваемых образцов в функции их температуры. Подробный анализ спектров TDS (чаще всего легких благородных газов или H), введенных в мишень, позволяет получить важную информацию о влиянии атомов примеси на кристаллическую решетку образца и ее дефекты, такие как вакансии и их кластеры, а также определять параметры, которые описывают их диффузию [1]. Термодесорбционная спектроскопия (TDS) является часто применяемым методом исследования нарушений структуры твердых тел, вызванных бомбардировкой пучками частиц, а также наличия загрязнений в материалах, используемых в конструкциях как классических ядерных реакторов, так и устройств, использующих термоядерный синтез, таких как бериллий [2], вольфрам [3] или графит [4]. Будет уместно напомнить, что возникновение слоев, содержащих полости или пузыри, которые заполнены введенными посредством ионной бомбардировки газами, в полупроводниках, металлах [5, 6] и тонких слоях [7], привлекает внимание ученых и инженеров с точки зрения возможности использования этих процессов в технологиях Smart-cut [8] или в локализации загрязнений [9, 10].

Образование пузырей He в результате ионных (обычно большими, т. е. выше 10^{16} см⁻², дозами) имплантаций в кремний было и является тематикой исследований, осуществляемых разными группами [11–14], сосредоточивающими свое внимание в том числе на таких факторах, как параметры имплантации и нагрева. В течение долгих лет исследуется также выход более тяжелых благородных газов, имплантированных в кремний в широком диапазоне энергий (от 100 эВ до нескольких десятков кэВ), особенно аргона [15–17] или ксенона [18].

Кажется, что германий, который характеризуется значительно большей по сравнению с кремнием подвижностью носителей заряда, является идеальным материалом, использование которого позволит радикально увеличить производительность электронных и оптоэлектронных устройств. Эта перспектива вполне реальна, поскольку этот материал по характеристикам близок к кремнию, что значительно упрощает использование Ge в технологии CMOS. В последнее время удалось показать, что чистый германий — материал с непрямой запрещенной зоной — можно изменить в прямозонный полупроводник *n*-типа, используя в качестве допанта олово, а в качестве гипердопанта — фосфор [19, 20], при этом еще более увеличивая подвижность носи-

телей заряда. Изготовление слоев, содержащих скопления газовых пузырей в германии, особенно тонких слоях германия на изоляторе (GeOI), желательнее для разработки технологии типа Smart-cut для этого материала. В ранее представленных исследованиях показано, что имплантация (60 кэВ) ионами He с дозами порядка $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ведет к возникновению пузырей диаметром порядка 1–2 нм, что удалось подтвердить также посредством измерения эмиссии He, стимулируемой бомбардировкой пучком электронов [21]. Измерения термодесорбции имплантированного He с дозой $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ выявили, что спектры гелия, который освобождается из образцов германия, должны состоять из широких пиков, в таком случае эмиссия газа возникает, скорее, из диффузии в дефектном материале и освобождения из небольших агрегатов He-вакансий [22]. Также следует вспомнить, что имплантация ионами водорода дозой порядка $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ вместе с последующим нагревом до температуры 200–350 К приводила к образованию блистеров под поверхностью германия [23].

В данной работе представлены результаты исследований термодесорбции аргона, имплантированного в германий с энергиями 100 и 150 кэВ. Дозы облучения составляли $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и были в два раза больше тех, которые применялись в ранее исследуемом случае выхода He, имплантированного в германий. Признаки термодесорбции зарегистрированы для линейного профиля роста скорости изменения температуры от 0,35 до 2,5 К/с. С целью оценки энергии активации десорбции применен анализ смещений пиков, которые отвечают резкому выходу аргона. Полученные результаты сравнивались с данными, полученными для термодесорбции гелия из германия. Также приведено краткое описание измерительной аппаратуры (десорбционного спектрометра).

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы Ge с ориентацией 110 имплантировались ионами Ar^+ с энергией 100 и 150 кэВ. Имплантация проводилась при комнатной температуре. Доза облучения в обоих случаях составляла $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и была в два раза больше дозы, используемой в случае имплантации гелием [22]. Плотность ионного тока, падающего на образец, поддерживалась на уровне 1 мкА/см^2 , чтобы ограничить эффекты, связанные с разогревом бомбардируемой мишени.

Термодесорбционный спектрометр, используемый в измерениях, был описан в предыдущих статьях [24–27]. Описание аппаратуры будет достаточно кратким, поскольку она часто модифицируется. Схема спектрометра представлена на рис. 1.

Главные компоненты термодесорбционного спектрометра помещены в вакуумную камеру, изготовленную из нержавеющей стали. Она включает в

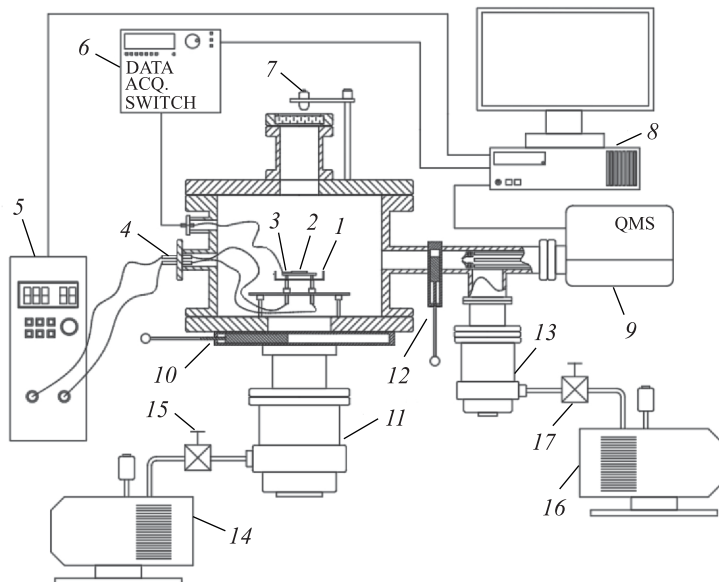


Рис. 1. Схема экспериментального оборудования: 1 — нагреватель образца; 2 — образец; 3 — термопара; 4 — электрический разъем; 5 — программируемый источник питания; 6 — переключатель термопары ПК; 7 — головка пирометра; 8 — управляющий микрокомпьютер; 9 — квадрупольный спектрометр; 10, 12 — вакуумные затворы; 11, 13 — турбомолекулярные насосы; 14, 16 — ротационные форвакуумные насосы; 15, 17 — запорные клапаны ротационных насосов

себя столик для закрепления образцов с обогревателем Boralectric HTR1002 (Momentive, Стронгсвилл, США). Столик оборудован защитой из молибденовой и стальной пластин, предупреждающих избыточный нагрев стенок камеры и конденсацию пара из нагреваемых образцов на других частях устройства. Обогреватель, температура которого измеряется с помощью стандартной термопары К-типа, питается от программируемого блока EA-PS 8080T (EA-Electro-Automatik GmbH, Фирзен, Германия). Как блок питания, так и термопара подключены к микрокомпьютеру через коммутатор Hewlett Packard 34970A. Процесс нагревания столика и образца контролируется через авторское программное обеспечение, использующее алгоритм типа PID. В процессе измерений используется линейный профиль нарастания температуры, который можно описать уравнением

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

где T_0 — начальная (комнатная) температура, а β — постоянная изменения температуры (в данных измерениях — в диапазоне 0,35–2,5 К/с).

Давление пара десорбируемого вещества из образца измеряется с помощью квадрупольного спектрометра QMG 220 M (Pfeiffer Vacuum, Аслар, Германия), оборудованного электронным печатным устройством, что позволило существенно уменьшить порог чувствительности устройства по сравнению с более ранними версиями, использующими цилиндр Фарадея для измерения ионных токов. Результаты измерений, проведенных с помощью квадрупольного спектрометра, регистрируются через фирменное программное обеспечение Quadega™, которое также контролирует его работу.

Модифицированное вакуумное устройство имеет два независимых тракта, обслуживаемых через узел «турбомолекулярные насосы — насосы предварительного вакуума (ротационные)». В процессе запуска аппаратуры оба комплекса насосов позволяют быстро достичь давления на уровне 10^{-8} мбар. В процессе измерений/обогрева образца главный комплекс насосов отсекается с помощью вакуумного шлюза, для того чтобы газы, которые эмитируются в главной вакуумной камере, были направлены в сторону квадрупольного масс-спектрометра. Это позволяет использовать относительно малые образцы площадью порядка $0,25 \text{ см}^2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Распределение по глубине примеси (Ar), введенной в образец, а также по плотности образованных полостей представлено на рис. 2. Эти распределения получены с помощью пакета SRIM [28]. Средняя глубина ионов Ar^+ при энергии имплантации 100 кэВ составляла около 75 нм (с отклонением 35 нм), при энергии 150 кэВ — выростала до 110 нм (с отклонением около 50 нм). Приблизительно в пять раз меньшая глубина проникновения ионов, а также вдвое большая доза имплантации приводят к тому, что концентрация вводимой примеси на порядок выше, чем в ранее рассмотренном случае термодесорбции He. Однако максимальные концентрации генерируемых вакансий почти на два порядка выше, чем концентрации, вызванные воздействием очень легких ионов He^+ . Упомянутые выше отличия имеют существенное влияние подобно термодесорбционным спектрам в случае выхода аргона. Данные спектры показаны на рис. 3 (при энергии имплантации $E = 100 \text{ кэВ}$), а также на рис. 4 (при $E = 150 \text{ кэВ}$).

В случае эмиссии He спектры TDS имели широкие множественные пики с общей шириной ряда 200 К. В случае Ar, имплантированного в Ge, эмиссия Ar должна быть представлена одиночными очень узкими пиками (с шириной половины ряда, равной нескольким кельвинам). Наблюдаемая эмиссия аргона была в диапазоне 790–840 К, т.е. в области несколько больших температур, чем максимумы первых пиков ионов He, имплантированных с этой же энергией (10 кэВ). Тут нужно напомнить, что зарегистрированные спек-

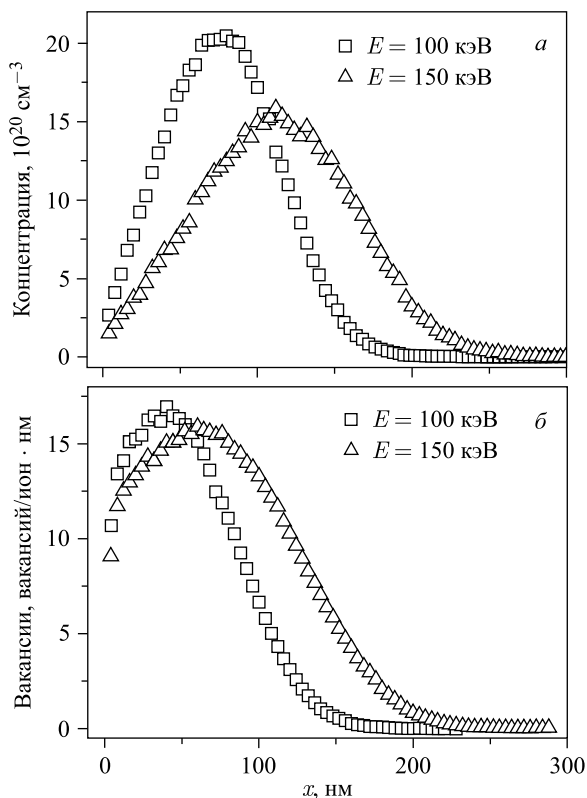


Рис. 2. Распределение по глубине концентрации Ag, имплантированного в Ge (а), и плотности генерируемых вакансий (б), рассчитанной с использованием программы SRIM

тры TDS для Ag, имплантированного в кремний [24], имели совершенно другой качественный вид. Узкий пик, наблюдаемый при температурах 930–940 К, был следствием, вероятнее всего, эмиссии газа из агломератов — пузырей, заполняющих полости в кристаллической структуре. Другой пик, значительно более широкий, наблюдался для самых высоких температур и был следствием освобождения аргона, диффундирующего из образца. Дуальная структура спектра этого типа обсуждалась также для Ag, имплантированного в кремний с гораздо меньшими энергиями [29], при этом авторы этой работы указывают, что при энергиях ниже 50 кэВ очередность обсуждаемых вершин обратная, ошибочно считая, что при самых высоких энергиях имплантации пик, который происходит от агломератов, исчезает. В случае рассматриваемой эмиссии Ag, имплантированного в германий, виден всего лишь одиночный пик от газа, который выходит из образца, по виду похожий на

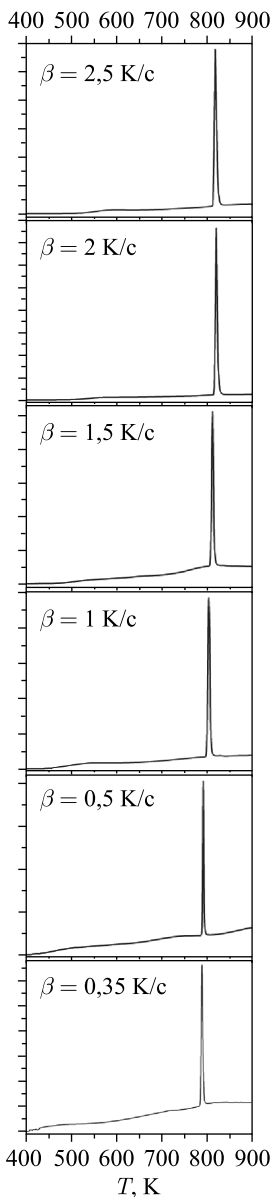


Рис. 3. Спектры термодесорбции Ar, имплантированного в Ge с энергией $E = 100$ кэВ

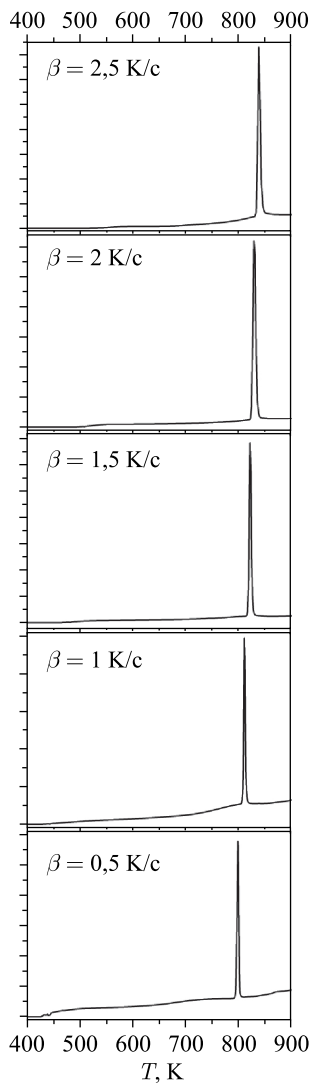


Рис. 4. Спектры термодесорбции Ar, имплантированного в Ge с энергией $E = 150$ кэВ

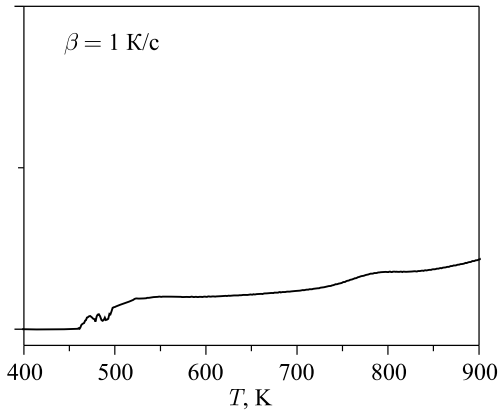


Рис. 5. Спектр термодесорбции Ag, высвобождаемого в спектрометре TDS без образца (фон), собранного при $\beta = 1$ К/с. Шкала на оси сигнала увеличена примерно вдвое по сравнению с другими графиками

эмиссию газа, сжатого в пузырьках. Чтобы объяснить всевозможные сомнения относительно природы слабой эмиссии газа, видимой уже при 400 К, проведены измерения спектров фона, т. е. без размещения имплантированного образца на печи. Пример сигнала фона представлен на рис. 5.

Упомянутая выше слабая эмиссия происходит от присутствующего в атмосфере аргона, адсорбируемого на разных поверхностях части аппаратуры, который освобождается по мере постепенного разогрева этих элементов, например столика и его металлической защиты.

Очень большая ширина пиков наблюдается в случае имплантации Ne в Ge с дозой 10^{16} см⁻², поскольку эмиссия Ne связана с диффузией Ne, захваченного в промежуточных позициях, вакансиях или в виде кластеров Ne_nV_m [30, 31]. Выход газа в ранее рассмотренном случае мог также происходить из небольших полостей — скоплений, состоящих из нескольких вакансий. Вышеупомянутая доза имплантации была слишком мала для образования стабильных пузырьков, заполненных газом под высоким давлением [32], в случае водородной имплантации образование пузырьков и блистеров требовало доз выше $3 \cdot 10^{16}$ см⁻². Однако, как было упомянуто ранее, доза имплантации была удвоена с гораздо меньшим диапазоном энергии ионов. Результатом высокой концентрации Ag и созданных вакансий является образование заполненных газом полостей, за которым следует быстрое выделение газа из пузырьков, когда давление превышает критическое значение, как в случае с более тяжелыми благородными газами (Ar, Xe и Kr), имплантированными в кремний [24, 26, 27].

Анализируя полученные спектры, можно наблюдать, что положение пиков смещается в область более высоких температур с увеличением скорости

роста β . Эти сдвиги значительно меньше, чем в случае высвобождения Ne из германия, когда они достигают 60 К с изменением 1 К/с. Также можно видеть, что высвобождение глубоко имплантированного Ag происходит при несколько более высоких температурах, но это сдвиг на несколько градусов кельвина с увеличением E от 100 до 150 кэВ. Этот эффект не так выражен, как в случае имплантации в кремний Xe или Kг, где сдвиги, когда энергия имплантации изменилась на 50 кэВ, достигали 400 К.

Анализ сдвигов вершин по методу Редхеда [33] позволяет оценить значения энергии активации десорбции Q . Если предполагается, что процесс термодесорбции имеет первый порядок, число атомов аргона, высвобождаемых за единицу времени, описывается уравнением

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

Здесь n — число высвобожденных/десорбированных атомов; k — постоянная Больцмана и γ — коэффициент пропорциональности. Предполагая, что температура линейно зависит от времени, как в формуле (1), а также принимая во внимание тот факт, что для максимального излучения (при температуре T_p , соответствующей вершине) $d^2n/dt^2 = 0$, получим следующее уравнение:

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

Глядя на уравнение (3), легко увидеть, что энергию активации десорбции Q можно определить, отметив на оси y обратную температуру, соответствующую вершинам $1/T_p$, а на оси x — значения $\ln(T_p^2/\beta)$, затем подгоняя эти точки с помощью прямой линии. Эта процедура показана на рис. 6, где наклон прямой линии для $E = 150$ кэВ немного меньше.

Оценочные значения Q приведены в таблице.

Энергия активации десорбции выше при энергии имплантации 100 кэВ и составляет 3,2 эВ, а при $E = 150$ кэВ она меньше на 1 эВ. Неопределенность этой оценки ниже 10%. Этот тип тенденции ранее наблюдался, например, при выделении Kг из кремния. Также следует отметить, что энергия активации десорбции Ag из Ge значительно выше, чем в случае десорбции гелия, имплантированного в Ge ($Q \approx 0,75$ эВ), или в случае эмиссии He из Si (1–1,3 эВ). Увеличение энергии активации десорбции для более тяжелых благородных газов, вероятно, связано с увеличением атомного радиуса с числом Z [34]. Полученные значения также явно превышают энергию активации десорбции Ag, имплантированного в кремний. Интересная задача, по-видимому, состоит в том, чтобы проверить, каких значений достигнет Q для еще более тяжелых газов, таких как Kг или Xe, и приблизятся ли температуры выхода в таких случаях к точке плавления Ge, как в случае с высвобождением

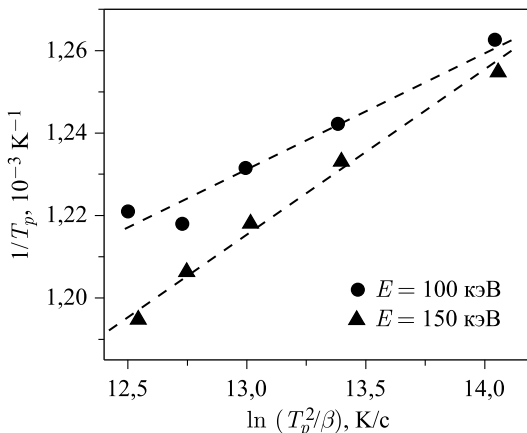


Рис. 6. Диаграммы Редхеда для вершин в спектрах термодесорбции, полученные для образцов, имплантированных ионами Ar^+ с энергиями 100 и 150 кэВ

Расположение спектра термодесорбции Ar , выделяемого из Ge , и расчетная энергия активации десорбции

$E, \text{кэВ}$	$\beta, \text{K/c}$	T_p, K	$Q, \text{эВ}$
100	0,35	790	$3,2 \pm 0,3$
	0,50	792	
	1,00	805	
	1,50	812	
	2,00	821	
	2,50	819	
150	0,50	797	$2,2 \pm 0,15$
	1,00	811	
	1,50	821	
	2,00	829	
	2,50	837	

Хе, имплантированного в кремний [26]. Интригующим вопросом также, по-видимому, является изучение влияния первоначальной дефектификации Ge путем самоимплантации на форму полученных спектров термодесорбции He и более тяжелых благородных газов.

ВЫВОДЫ

В данной работе представлены результаты термодесорбции аргона, имплантированного в образцы Ge с энергиями 100 и 150 кэВ. Спектры термодесорбции были собраны для линейных профилей повышения температуры

при скорости роста, варьирующей от 0,35 до 2,5 К/с. Высвобождение Ag наблюдалось в виде единого острого пика, появляющегося при температурах в диапазоне 790–840 К, т. е. при температурах ниже, чем в случае имплантации гелия в германий. Быстрая эмиссия аргона, скорее всего, является результатом превышения критического давления газа, захваченного в полостях, создаваемых сливающимися вакансиями, генерируемыми в структуре Ge. Сдвиг температуры выделения газа наблюдался при увеличении скорости нагрева образца. Анализ сдвига пиков по методу Редхеда позволил определить энергию активации десорбции Ag в германии: при энергии имплантации 100 кэВ она составила 3,2 эВ и снизилась до 2,2 эВ при энергии имплантации 150 кэВ. Полученные значения энергии активации десорбции в несколько раз выше, чем для He, имплантированного в германий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *van Gorki A. A., Kornelsen E. V.* // *Vacuum*. 1981. V. 31. P. 89.
2. *Zibrov M. et al.* // *Phys. Procedia*. 2015. V. 71. P. 83.
3. *Alimov V. Kh. et al.* // *J. Nucl. Mater.* 2012. V. 420. P. 519.
4. *Airapetov A. A. et al.* // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* V. 4. P. 567.
5. *Morozov O. et al.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2015. V. 10. P. 154.
6. *Trinkaush H., Singh B. N.* // *J. Nucl. Mater.* 2003. V. 323. P. 229.
7. *Chang S., Lin T., Li T.* // *J. Nanomater.* 2014. V. 2014. P. 690498.
8. *Bruel M. et al.* // *IEEE Intern. SOI Conf. Proc.* 1995. P. 178.
9. *Kögler R. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94. P. 3834.
10. *Raineri V., Saggio M., Rimini E.* // *J. Mater. Res.* 2000. V. 15. P. 1449.
11. *Oliviero E. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. P. 4201.
12. *Corni F. et al.* // *Mater. Sci. Eng. B.* 2000. V. 71. P. 207.
13. *Cerofolini G. F. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. P. 10183.
14. *Godey S. et al.* // *Mater. Sci. Eng. B.* 2000. V. 73. P. 54.
15. *Lau W. M. et al.* // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 74. P. 7105.
16. *Filius A. et al.* // *Radiat. Eff.* 1989. V. 108. P. 1.
17. *Hanada R. et al.* // *Mater. Sci. Forum.* 1995. V. 196–201. P. 1375.
18. *Werner M. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 151904.
19. *Prucnal S. et al.* // *Phys. Rev. Appl.* 2018. V. 10. P. 064055.
20. *Prucnal S. et al.* // *Semicond. Sci. Technol.* 2016. V. 31. P. 105012.
21. *David M.-L. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. P. 123508.
22. *Turek M. et al.* // *Acta Phys. Pol. A* (in press).
23. *Yang F. F. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 158, No. 12. P. H1233.

24. *Drozdziel A. et al. // Acta Phys. Pol. A. 2014. V. 125. P. 1400.*
25. *Turek M. et al. // Acta Phys. Pol. A. 2017. V. 132. P. 249.*
26. *Turek M. et al. // Przegląd Elektrotechniczny. 2018. V. 94. P. 157.*
27. *Turek M. et al. // Acta Phys. Pol. A. 2015. V. 128. P. 849.*
28. *Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. // Nucl. Instr. Meth. B. 2010. V. 268. P. 1818.*
29. *Hanada R. et al. // Mater. Sci. Forum. 1995. V. 196–201. P. 1375.*
30. *Corni F. et al. // Mater. Sci. Eng. B. 2000. V. 71. P. 207.*
31. *Corni F. et al. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 7331.*
32. *Hasanuzzaman M. Void Evolution and Defect Interactions in Silicon and Silicon Germanium. Ph.D. Thesis. McMaster Univ., 2012.*
33. *Redhead P.A. // Vacuum. 1962. V. 12. P. 203.*
34. *Blackburn R. // Intern. Mater. Rev. 1966. V. 11. P. 159.*

Получено 23 декабря 2019 г.

Редактор *Е. В. Григорьева*

Подписано в печать 12.02.2020.

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

Усл. печ. л. 1,0. Уч.-изд. л. 0,96. Тираж 215 экз. Заказ № 59881.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/