

СПОНТАННО-АКУСТИЧЕСКОЕ ГИПЕРЗВУКОВОЕ ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩЕЕ СТИМУЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА НИТРИДА КРЕМНИЯ В КРЕМНИИ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ АРГОНОМ

Е. С. Демидов, В. В. Карзанов*, К. А. Марков*, В. В. Сдобняков**

*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
603600, Нижний Новгород, Россия*

Поступила в редакцию 22 января 2001 г.

Работа посвящена изучению природы воздействия процесса имплантации ионов средних энергий на дефектную систему кристалла на расстояниях, превышающих на три-четыре порядка величину средне-проецированного пробега ионов. Недавно было обнаружено особенно сильное проявление этого дальнего действия влияния на кристалл: облучение ионами аргона стимулировало образование фазы Si_3N_4 в предварительно насыщенных азотом слоях в пластине кремния на расстояниях около 600 мкм от зоны торможения ионов. Сопоставление наблюдаемых изменений электрических и оптических свойств азотно-насыщенного слоя в зависимости от дозы ионов аргона с развитием морфологии облученной аргоном поверхности кремния дает основание считать, что в районе зоны торможения ионов Ar^+ возникают достаточно эффективные импульсные источники гиперзвуковых (на начальных стадиях распространения) ударных волн. Эти волны являются следствием скачкообразного возникновения и эволюции сетки петлевых дислокаций и блистеров аргона, а также взрыва блистеров. Все эти процессы, вероятно, протекают самосинхронизовано или спонтанно. Аргон в блистерах находится при $T = 773 \text{ K}$ в твердом состоянии под давлением $4.5 \cdot 10^9 \text{ Па}$, энергия блистера достигает $5 \cdot 10^8 \text{ эВ}$. Оценки показывают, что в результате синхронизированного взрыва блистеров в области азотно-насыщенного слоя у обратной стороны пластины кремния толщиной 600 мкм пиковое давление в волне может превышать 10^8 Па , что и вызывает экспериментально наблюдаемые изменения.

PACS: 61.80.-x

1. ВВЕДЕНИЕ

Почти тридцать лет назад при облучении кристаллов кремния ионами аргона со средней энергией 40 кэВ и плотностью ионного потока примерно $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ было обнаружено перемещение дислокаций в кристаллах на расстояниях в сотни микрон, что на три-четыре порядка превышает средне-проецированный пробег R_p ионов [1, 2]. В последующем такой эффект дальнего действия проявился в перераспределении диффузионно подвижных при комнатной температуре примесных межузельных атомов хрома и железа в кремнии [3, 4]. Далее оказалось, что эффект дальнего действия проявляется и в перераспределении более сильно связанных с кри-

сталлической решеткой примесных атомов группы железа в соединениях A^3B^5 (GaAs, InP, GaP) [5, 6]. Наконец, было обнаружено, что облучение ионами аргона с энергией 40 кэВ может стимулировать перераспределение кислорода в кремнии [7] и даже образование стехиометрической фазы Si_3N_4 в слоях Si_xN_y , полученных в результате облучения кристаллов кремния ионами азота [8, 9].

В настоящей статье с учетом закономерностей в формировании фазы Si_3N_4 и недавних исследований методом зондовой атомно-силовой микроскопии (АСМ) [10] поверхности кристаллов кремния, облученных аргоном, обсуждается природа эффекта дальнего действия. Наиболее вероятным считается акустический механизм эффекта дальнего действия. Существенное увеличение электросопротивления и

*E-mail: ett@phys.unn.runnet.ru

характеристического для фазы Si_3N_4 оптического поглощения в насыщенном азотом слое кремния наблюдается (как и другие упомянутые выше проявления эффекта дальнего действия) при облучении ионами инертных газов дозой $\Phi \sim 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При $\Phi \geq 10^{16} \text{ см}^{-2}$ под облученным аргоном слоем возникает сетка полупетлевых дислокаций, а коалесценция внедренного аргона приводит к образованию в этом слое крупных пузырей аргона — блистеров. Предполагается, что по мере роста Φ в результате скачкообразных процессов возникновения и эволюции дислокационной сетки и блистеров, а также взрыва блистеров, возникают акустические импульсы давления. Причем на всех стадиях имеет место усиление импульсного давления вследствие самосинхронизации или спонтанности скачкообразного процесса. Сопоставление размеров видимых АСМ блистеров или кратеров после их взрыва, баланса введенного аргона, анализа закономерностей в зависимости температуры плавления-кипения инертных газов от давления показывает, что статическое давление аргона перед взрывом блистера может достигать $4.5 \cdot 10^9 \text{ Па}$. Примерно такое пиковое давление имеют наиболее сильные пакеты гиперзвуковых ударных (на начальной стадии распространения) акустических волн длительностью около $3 \cdot 10^{-9} \text{ с}$, появляющихся в результате взрыва блистеров. Оценки показывают, что при спонтанном взрыве блистеров пиковое давление в азотированном слое на обратной стороне пластины кремния толщиной 600 мкм составляет $10^7 - 10^8 \text{ Па}$. Таким образом, достигается известный [11] порог давления азота 10^7 Па в статических условиях инициирования реакции синтеза фазы Si_3N_4 в порошке кремния при 300°C .

Следует отметить, что успешные эксперименты по синтезу диэлектрической фазы Si_3N_4 и результаты прояснения природы эффекта дальнего действия важны и в прикладном плане для развития технологии актуальных сегодня структур «кремний на изоляторе» для микроэлектроники. Результаты этой статьи представляются также важными для развития физики ионного распыления, механизмов радиационного разрушения материалов, физики материалов с экстремальными свойствами.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Двойному последовательному облучению азотом и аргоном, как показано на рис. 1, подвергались

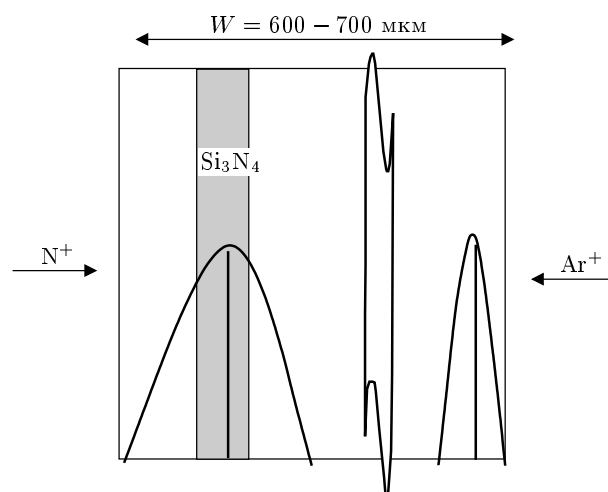


Рис. 1. Схема двойного ионного облучения кремния азотом и аргоном: для азота $E = 150 \text{ кэВ}$, $R_p^N = 370 \text{ нм}$, $\Delta R_p = 90 \text{ нм}$, $\Phi = (1-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, T_{imp} — комнатная температура; для аргона $E = 40 \text{ кэВ}$, $R_p^{Ar} = 41 \text{ нм}$, $\Delta R_p = 18.1 \text{ нм}$, $\Phi = (10^{15} - 3 \cdot 10^{17}) \text{ см}^{-2}$, $T_{imp} = 500^\circ\text{C}$

пластины кремния толщиной 600–700 мкм как с высоким сопротивлением ($100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ n -типа или $2000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ p -типа) для последующего измерения оптического поглощения, так и с очень низким сопротивлением ($0.005 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ n -типа) для электрических измерений. Сначала одна сторона образца облучалась ионами азота с энергией 40 или 150 кэВ и дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при температуре $T = 400^\circ\text{C}$ для создания приповерхностного или захороненного азотно-насыщенного слоя. Затем с другой стороны пластины облучались ионами аргона с энергией 40 кэВ, дозами от 10^{15} до $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, малой плотностью ионного потока, $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, при температуре мишени 500°C , которая, как было найдено, оказалась достаточной для формирования Si_3N_4 под действием облучения аргоном.

ИК-спектры поглощения снимались на спектрометрах UR-20 и Bruker IFS113V в интервале значений волнового числа $650 - 1300 \text{ см}^{-1}$, в который попадают характерные для фазы Si_3N_4 пики поглощения с волновым пиком около 850 см^{-1} . Более подробные детали регистрации ИК-поглощения и электрических измерений поперечного сопротивления азотно-насыщенных слоев кремния изложены в [8, 9].

На рис. 2 показано возрастание с ростом дозы облучения аргоном интенсивности характерного для Si_3N_4 ИК-поглощения и среднего удельного сопро-

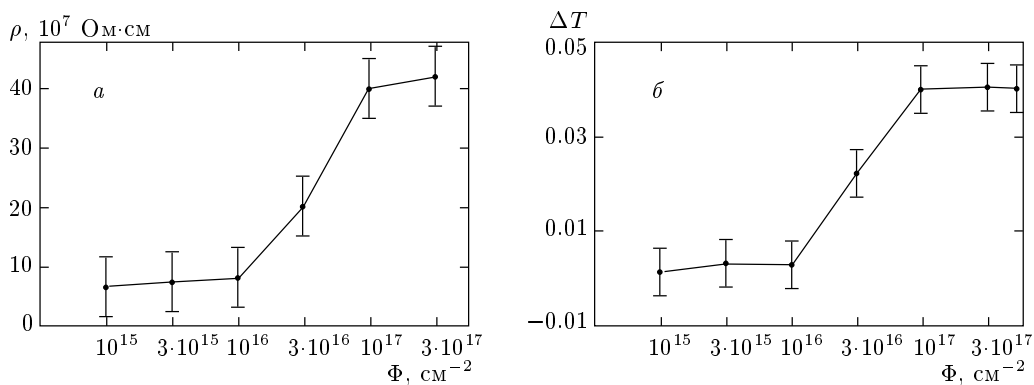


Рис. 2. Зависимости удельного сопротивления азотно-насыщенного слоя кремния (а) и характерного для Si₃N₄ ИК-поглощения ΔT (б) от дозы облучения аргоном

тивления азотно-насыщенного слоя кремния. Обе зависимости хорошо коррелируют друг с другом. Заметные изменения начинаются при значениях Φ, находящихся в интервале 10¹⁶ см⁻² и 3 · 10¹⁶ см⁻². Завершается процесс при Φ, лежащих в интервале между 3 · 10¹⁶ см⁻² и 10¹⁷ см⁻². Отметим, что, как показали наши эксперименты, вызывающий похожие изменения свойств азотно-насыщенного слоя термический отжиг без облучения аргоном требует термообработки при температуре около 1000°С. Таким образом, облучение обратной стороны образцов кремния толщиной 600–700 мкм позволяет снизить температуру формирования диэлектрической фазы Si₃N₄ до 500°С.

Исследование поверхности образцов, облученных аргоном в тех же условиях, что и образцы на рис. 2 (E = 40 кэВ, T = 500°С), проводилось методом АСМ на сканирующем зондовом микроскопе Accurex Topometrix в контактном режиме на воздухе при комнатной температуре с использованием зонда из нитрида кремния.

Уже при облучении дозой Φ = 10¹⁵ см⁻² исчезают мелкие, около 2 нм глубиной, царапины, имевшиеся на необлученных кристаллах. На рисунке 3 видно хорошо известное разбухание поверхности — свеллинг [12] вследствие аморфизации кремния и возникновения кластеров или мелких пузырьков аргона. Последние проявляются в мелкодисперсной шероховатости поверхности около 10 нм.

При Φ = 10¹⁶ см⁻² (см. рис. 4) появляются крупные пузырьки аргона — блистеры, подобные тем, что наблюдали авторы [13] при облучении кремния ионами неона.

С ростом дозы до Φ = 3 · 10¹⁶ см⁻² (рис. 5) размеры и поверхностная плотность блистеров возраст-

Рис. 3. АСМ-изображение поверхности кремния, облученной аргоном при T = 500°С, E = 40 кэВ, Φ = 10¹⁵ см⁻²

тают и свеллинг пропадает. Как и в [13], в промежутках между блистерами происходит сглаживание поверхности до зеркального блеска. Рисунок 6 представляет поразительные процессы, наблюдавшиеся на поверхности кристалла, обработанного, как и на рис. 4, облучением дозой Φ = 3 · 10¹⁶ см⁻², но после хранения образца в течение трех месяцев при комнатной температуре. Даже при комнатной температуре продолжается процесс коалесценции. Плотность блистеров уменьшается в 100 раз, их средняя высота достигает 250 нм, диаметр 1000 нм при сохранении суммарного объема блистеров, т. е. сохранения объема аргона в блистерах. Эти процессы означают, во-первых, высокую подвижность процесса эволюции блистеров, высокую подвижность атомов

Рис. 4. АСМ-изображение поверхности кремния, облученной аргоном при $T = 500^\circ\text{C}$, $E = 40$ кэВ, $\Phi = 10^{16}$ см $^{-2}$

Рис. 6. АСМ-изображение поверхности кремния, облученной аргоном при $T = 500^\circ\text{C}$, $E = 40$ кэВ, $\Phi = 3 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ после трех месяцев хранения

Рис. 5. АСМ-изображение поверхности кремния, облученной аргоном при $T = 500^\circ\text{C}$, $E = 40$ кэВ, $\Phi = 3 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$. Изображение получено вблизи границы тени от держателя кристалла при облучении

Рис. 7. АСМ-изображение поверхности кремния, облученной аргоном при $T = 500^\circ\text{C}$, $E = 40$ кэВ, $\Phi = 10^{17}$ см $^{-2}$

аргона и кремния, во-вторых, сверхпластичность аморфизованного в результате облучения аргоном кремния. При толщине крышек блистеров около 40 нм и их диаметре в доли микрона деформация материала составляет порядка 10%, что выходит далеко за допустимые пределы чисто упругой деформации твердого тела. По-видимому, сверхпластичностью объясняется отмеченное выше сглаживающее поверхности образцов между блистерами. Также по-

разительным является залечивание аморфизованного слоя в местах, где блистеры исчезли. Угловатость формы блистеров на рис. 4, по-видимому, означает, что аргон в блистере находится в кристаллическом твердом состоянии в согласии с экспериментальным доказательством при $T \approx 300$ К в [14] и мнением авторов [15].

Не менее поразительной является картина поверхности, представленная на рис. 7, после облучения аргоном дозой $\Phi = 10^{17}$ см $^{-2}$. Видны ямки, или кратеры, от вскрывшихся блистеров. Практически

Рис. 8. АСМ-изображение поверхности кремния, облученной аргоном при $T = 500^\circ\text{C}$, $E = 40$ кэВ, $\Phi = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

все блистеры открыты. Поверхностная плотность блистеров перед взрывом уменьшилась, а их размеры стали больше, чем на рис. 5. Кратеры имеют резкие формы, почти вертикальные стенки, почти плоское дно, в промежутках между кратерами поверхность гладкая. Таким образом кратеры являются одинаково «молодыми», взрыв блистеров произошел при $\Phi = 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и скорее всего одновременно. Кратеры имеют одинаковую глубину около 100 нм, что в 2.5 раза превышает среднепроецированную длину пробега ионов аргона, $R_p = 41$ нм. Известно, что в кремнии под имплантированным слоем образуется слой, обогащенный вакансиями, на большей глубине — обогащенный собственными межузельными атомами облучаемого кристалла [16]. Глубина кратеров равная 100 нм показывает, что при больших дозах облучения внедренный аргон перемещается в обогащенный вакансиями слой и скапливается там на глубине около $2.5R_p$. Отмеченная ранее высокая подвижность блистеров показывает высокую проницаемость этого слоя, т.е. он пористый. Пористый слой образуется согласно [13] и при облучении кремния неонем.

Согласно рис. 8, где $\Phi = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, увеличение дозы облучения свыше 10^{17} см^{-2} не приводит к образованию крупных блистеров. Имеет место эрозия поверхности и ранее образовавшихся кратеров вследствие формирования и взрыва мелких пузырей аргона. Это вполне понятно: образовавшиеся кратеры позволяют аргону уходить из пористого слоя.

Результаты количественной обработки данных

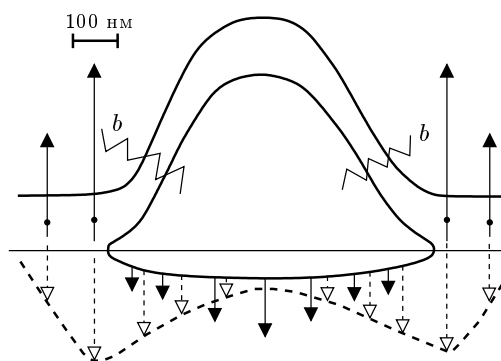


Рис. 9. Предполагаемая форма блистера перед взрывом. Темными стрелками схематично показано распределение механических напряжений до взрыва блистера, светлыми стрелками — в начальный момент времени после взрыва. Ломаные линии b показывают ориентировочное место разрыва крышки блистера

на рис. 3–8 для параметров блистеров и кратеров представлены в табл. 1. В предпоследнем столбце таблицы показана толщина распыленного поверхностного слоя кремния, рассчитанная согласно [17]. Пятый столбец таблицы в 4-й и 5-й строках отображает почти полное сохранение суммарного объема блистеров в процессе их эволюции для кристаллов, обогащенных ионами с одинаковой дозой $\Phi = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. В шестой строке показаны предполагаемые для $\Phi = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ параметры блистеров перед взрывом, определенные из сопоставления параметров кратеров в двух последних строках и того факта, что после облучения дозой $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ практически весь введенный аргон расходуется на увеличение суммарного объема блистеров. При этом полагается постоянство плотности аргона в блистерах. Последнее достигается, если аргон в блистерах находится в наименее сжимаемом твердом состоянии не только при комнатной температуре как в [14], но и в наших условиях облучения при 500°C . Следует отметить, что температура 500°C (773 К) много больше критической температуры Ag равной $T_c = 150.65 \text{ К}$ [18]. Это означает, что при 500°C существуют лишь два агрегатных состояния, так как жидкое и газообразное состояния неразличимы. На рисунке 9 показана предполагаемая форма и размеры блистера перед взрывом. Предполагаемая толщина крышки блистера на этом рисунке составляет около 40 нм, она определяется с учетом глубины кратеров, 100 нм, при $\Phi = 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (соответствует глубине нижней границы пористого кремния), толщины слоя пористого кремния, около 20 нм

Таблица 1. Средние параметры блистеров и кратеров для кристаллов Si, облученных ионами Ar

Φ , см ⁻²	D_b, D_c , нм	h_b, d_c , нм	N_b, N_c , см ⁻²	$N_b V_b, N_c V_c$, нм · см ²	W_r , нм	ρ/ρ_{Ar}
Блистеры						
10^{16}	150	60	$1.1 \cdot 10^8$	0.99	3.5	3
$3 \cdot 10^{16}$	200	40	$4.5 \cdot 10^8$	5.9	10.5	1.4
* $3 \cdot 10^{16}$	1000	250	$5 \cdot 10^6$	6.5	10.5	1.2
** $6 \cdot 10^{16}$	600	250	$2.5 \cdot 10^7$	12	21	1.4
Кратеры						
10^{17}	450	100	$2.5 \cdot 10^7$	5	35	
$3 \cdot 10^{17}$	600	60	$2 \cdot 10^7$	4.3	105	

Примечание. D_b, D_c — диаметр блистеров и кратеров, N_b, N_c — поверхностная плотность блистеров и кратеров, h_b — высота блистеров, d_c — глубина кратеров, V_b, V_c — объем блистеров и кратеров, $N_b V_b, N_c V_c$ — общий суммарный объем блистеров и кратеров, V_b оценивалось как для полусферы величиной $\pi h_b D_b^2/6$, W_r — толщина слоя, удаленного с помощью ионного облучения, $\rho_{Ar} = 2.5 \text{ г/см}^3$ — плотность твердого аргона для статического давления $p_s = 4.5 \cdot 10^9 \text{ Па}$, ρ — плотность аргона в предположении, что весь аргон собирается в блистеры; звездочкой обозначены величины параметров после трех месяцев при комнатной температуре, двумя звездочками — предсказываемые параметры.

($\Delta R_p \approx 20 \text{ нм}$), сдвига на 20 нм поверхности кремния в результате атомного распыления и полуторакратного уменьшения толщины крышки в результате деформации до близкой к полусферической форме с радиусом изгиба около 300 нм. Этому радиусу и толщине 40 нм соответствует около 10% деформации материала, что, как уже говорилось выше, далеко выходит за известные пределы упругости материалов.

Авторы [15] оценили давление инертного газа в блистерах на кремнии при $T \approx 300 \text{ К}$, равное примерно $2.5 \cdot 10^9 \text{ Па}$, по величине изгиба крышки блистера как упругой мембраны. В наших условиях при 773 К в связи с отмеченной выше сверхпластичностью кремния такая оценка неправомерна. Верхнюю возможную границу статического давления в блистерах мы определили из численного анализа закономерностей зависимостей точки плавления инертных газов от давления. Оказалось, что для всех изученных инертных элементов, исключая гелий, соблюдается, как показано на рис. 10, очень простой закон:

$$T_m = T_{m0} + Ap^k \tag{1}$$

с одним и тем же $k = 0.9$ и параметрами T_{m0} и A , приведенными в табл. 2. Причем, чем выше давление, тем лучше экспериментальные точки из справочника [18] приближаются к линейной зависимости (1). Это дает основание экстраполировать (1) до

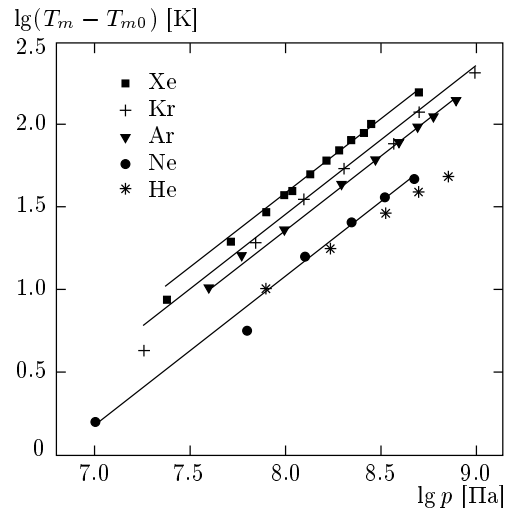


Рис. 10. Зависимость температуры плавления инертных газов от давления. Точки — экспериментальные данные из справочника [18]. Сплошные линии описываются уравнением $T_m = T_{m0} + Ap^k$, где $k = 0.9$

773 К, что позволяет оценить верхний предел статического давления в блистере $p_{об} = 4.5 \cdot 10^9 \text{ Па}$, который ненамного превышает оценку [15] при 300 К. При определенном таком же образом давлении с учетом сжимаемости твердого аргона [18] получается его плотность $\rho = 2.5 \text{ г/см}^3$, что приблизительно в

Таблица 2.

	T_{m0} , К	A , Па $^{-0.9} \cdot$ К
He	0	
Ne	24.4	$7.5 \cdot 10^{-7}$
Ar	83.8	$1.4 \cdot 10^{-6}$
Kr	116	$1.78 \cdot 10^{-6}$
Xe	161.3	$2.34 \cdot 10^{-6}$

полтора раза превышает $\rho_{Ar} = 1.65 \text{ г/см}^3$ при атмосферном давлении.

Статическому давлению аргона $4.5 \cdot 10^9$ Па для конфигурации блистера на рис. 9 соответствует растягивающее напряжение в крышке около $2.5 \cdot 10^{10}$ Па, что на порядок превышает предел прочности монокристаллического кремния и близко к таковому для углеродных или сапфировых бездислокационных тонких кристаллов — «усов» [18]. Такая повышенная прочность аморфизованного аргоном кремния представляется реальной, так как дислокационный механизм разрушения аморфизованного материала не действует, поверхностные микротрещины, вернее, нанотрещины в нашем случае, обычно ограничивающие прочность стекол, «залечиваются» ионной бомбардировкой.

Необычное сочетание сверхпластичности со сверхпрочностью, по-видимому, обусловлено присутствием в аморфизованном аргоном кремнии значительной доли подобных углеродным мономеров кремния, прочных на разрыв и податливых к изгибным деформациям. Квазиодномерная аллотропная форма кремния была открыта недавно [19, 20]. Она возникает в аморфном кремнии также при 500°C [19]; ее наблюдали в облученном неоном кремнии [20].

Тот факт, что блистеры вскрываются не путем плавного выхода газа, а именно путем взрыва, известен из экспериментально наблюдавшегося «шелушения» облучаемых материалов при блистеринге [12]. Такой механизм объясним тремя причинами в соответствии с формой блистера, см. на рис. 9. Во-первых, хотя аморфизованный кремний пластичен, тем не менее сдвиговые напряжения в нем, вероятно, присутствуют. Они, очевидно, максимальны у основания крышки блистера. Во-вторых, скорость распыления кремния больше при «косом» падении ионов, т. е. наибольшее распыление происходит у основания крышки. В-третьих, при толщине

крышки блистера, близкой длине среднепроецированного пробега R_p , внедренный аргон будет «отрезать» крышку блистера вблизи основания в месте разрыва, показанном на рис. 9, где проецированная на направление нормального к поверхности кристалла падения ионов толщина крышки превышает R_p .

3. ОБСУЖДЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЭФФЕКТА ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ

При внедрении в кристалл одиночного иона средних энергий развиваются астрономически высокие пиковые температура, около 10^8 К, и давление, примерно 10^{12} Па. Торможение иона сопровождается множеством различных воздействий на кристалл — генерацией электромагнитного излучения со спектром вплоть до рентгеновского, образованием электронно-дырочных пар, собственных дефектов (вакансий и межузельных атомов), акустических импульсов. Но почти все эти воздействия затухают на глубинах до 15–20 мкм. Универсальным свойством наибольшей прозрачности как проводящие, так и слабо проводящие кристаллы обладают по отношению к акустическому воздействию. Однако принципиальная трудность акустической модели эффекта дальнего действия состоит в слишком коротком времени воздействия (время торможения иона 10^{-13} – 10^{-14} с [21]), очень малых (порядка единиц нанометров) размерах области излучения акустических волн. Оценки, приведенные в работе [22] для ионов аргона с $E = 40$ кэВ при плотности ионного потока $10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, где полагалось, что каскад смещений атомов кремния характеризуется временем релаксации порядка 10^{-11} с и радиусом возбужденной области 5 нм, показали величину давления акустических импульсов на расстояниях в сотни микрон порядка 10^5 Па. Этого давления даже недостаточно для преодоления порога сдвига дислокаций равного 10^6 – 10^7 Па [21].

Вид поверхности кристалла кремния на рис. 7 со взорвавшимися блистерами дает основания для объяснения эффекта дальнего действия в двух отношениях. Во-первых, образуются блистеры достаточно крупных размеров с высоким давлением аргона и большой накопленной энергией. Расчет показывает, что потенциальная энергия сжатого аргона в блистере перед взрывом составляет около $5 \cdot 10^8$ эВ. Оценочное время взрыва в десятые доли наносекунды соответствует длинам звуковых волн, близким к размерам блистера, т. е. имеются условия для высокоэффективного излучения акустической мощности. Вместе с тем такие волны уже почти без погло-

щения могут проникать сквозь кристалл толщиной 600 мкм, как на рис. 1. Во-вторых, это возможность самосинхронизованного или спонтанного процесса распространения волны взрывов блистеров вдоль поверхности кристалла и, в результате, формирования волнового фронта с многократно усиленным по отношению к одиночному источнику пиковым давлением.

Взрывы блистеров, как показано выше, происходят в интервале значений Φ между $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и 10^{17} см^{-2} , а изменения в свойствах азотно-насыщенного слоя, согласно рис. 2, уже имеют место в интервале между $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Мы считаем, что возникновение и эволюция блистеров до взрыва, возникновение и эволюция сетки дислокаций под облученным слоем также вносят вклад в генерирование акустических импульсов. Область кристалла вблизи облученной поверхности представляет собой систему чередующихся слоев сжатия и растяжения. Верхний слой сжат из-за избытка аргона, следующий слой, обогащенный вакансиями растянут, за ним расположен слой сжатия, обогащенный межузельными атомами кремния. При таком распределении напряжений должны возникнуть локализованные у поверхности, т. е. петлевые или полупетлевые, дислокации с выходом на поверхность. Плотность собственных дислокаций кристалла, примерно 10^4 см^{-2} , много меньше плотности блистеров, показанной на рис. 4–6. По-видимому, центрами коалесценции аргона являются именно полупетлевые дислокации, возникающие в результате разрядки напряжений вблизи облученного слоя по мере роста дозы облучения. Эволюции блистеров и дислокаций взаимосвязаны и происходят, скорее, скачкообразно. По мере роста дозы перед каждым скачком достигается состояние, близкое к критическому. При взрыве блистеров, а также и на всех стадиях процессов вероятно самосинхронизованное распространение волны включения источников акустических волн.

Самосинхронизованность процессов — это вариант реализации предложенного авторами [22] механизма распространения незатухающей акустической волны в кристалле. Но там потеря энергии волны компенсировалась за счет механической разрядки неравновесных дефектов, присутствующих в реальном кристалле в состоянии близком к критическому. В нашем случае потенциальные источники в состоянии ниже критического распределены вдоль поверхности кристалла, управляемы и возобновляемы ионным облучением кристалла.

Задача рассмотрения этого «эффекта домино»

распространения веерной волны включения источников вдоль плоскости их расположения и суперпозиции импульсных пакетов акустических волн интересна, сложна и нуждается в специальном анализе. Здесь для оценок мы ограничимся упрощенным представлением, в частности, пренебрежем анизотропией кристалла. Самый простой вариант, когда все источники включаются одновременно. Такая возможность реальна, если дисперсия в достижении критического состояния множества источников достаточно мала, чтобы почти самопроизвольно под действием тепловых колебаний или внедряющихся ионов одновременно включалось подмножество первичных источников. Тогда на большом расстоянии в глубине кристалла формируется почти плоская волна с пиковым давлением

$$p = \gamma p_0, \tag{2}$$

где p_0 — пиковое давление на поверхности полусферического источника радиуса r_S , коэффициент геометрического ослабления давления

$$\gamma = \pi r_S^2 N_S, \tag{3}$$

где N_S — поверхностная плотность источников, отображает равномерное распределение давления источников по фронту волны. Почти плоская волна с фронтом, параллельным плоскости с равномерным распределением когерентных точечных источников, вследствие интерференции формируется в случае гармонических колебаний. Для системы импульсных источников с верхней частотой много меньшей дебаевской дисперсия пренебрежимо мала, все фазовые соотношения составляющих спектра сохраняются и во фронте импульсной волны. Т. е. во фронте волны повторяется временная зависимость давления около близких к точечным импульсным источников.

В случае, когда весь процесс начинается с некоторого одного первого источника S_1 и далее источники включают друг друга порождаемыми ими акустическими импульсами, по крайней мере на большом расстоянии от первого включившегося источника S_1 формируется волна с коническим фронтом как от одновременно включающихся мнимых источников, расположенных на поверхности конуса с вершиной, упирающейся в источник S_1 . Угол наклона образующей конуса определяется соотношением скоростей поверхностной и объемной волн. Своеобразие здесь в том, что геометрическое расхождение сферической волны каждого одиночного источника и физическое ослабление из-за поглощения энергии звука будет определяться действительным положением

источника на поверхности кристалла. На большом расстоянии от S_1 кривизна фронта волны мала, т. е. она почти плоская с углом наклона к поверхности кристалла в 45° при равенстве скоростей включения источников и звука в объеме кристалла. И пиковое давление во фронте волны будет определяться теми же выражениями (2) и (3), так как на каждую единицу площади фронта приходится та же спроецированная плотность источников.

При взрыве блистера, судя по сложной картине механических напряжений, схематично показанных на рис. 9, порождаются сложные моды колебаний. Возможна волна с вогнутым фронтом и каустическим эффектом [23, 24] фокусировки гиперзвука. Однако на больших расстояниях от источника актуальна, скорее, почти сферическая волна сжатия, возникающая в результате механической реакции отдачи при ускорении вылетающего из блистера аргона и крышки блистера. В качестве p_0 в (1) мы взяли величину $2 \cdot 10^9$ Па, округленную половину определенного выше статического давления $p_{0b} = 4.5 \cdot 10^9$ Па, по аналогии с задачей о взрыве сферы в [24], в которой половина энергии при взрыве тратится на внутреннюю волну. Было взято то же p_0 и при возникновении или скачкообразном росте блистеров, так как здесь также происходит резкое увеличение объема аргона. Величина начального давления $p_0 \approx 2 \cdot 10^9$ Па означает, что при эволюции или взрыве блистеров формируются пакеты акустических волн, которые, по крайней мере вначале, являются мягкими ударными волнами [23].

Для перемещения дислокаций необходимо давление 10^6 – 10^7 Па, значит, их движение излучает такие же по порядку величины импульсы давления, т. е. $p_0 = 10^6$ – 10^7 Па. Радиус области напряжений дислокаций составляет 10^3 – 10^4 межатомных расстояний [21], т. е. судя по плотности декорирующих их блистеров или кратеров на рис. 4–7, дислокации плотно упакованы, поэтому величина γ в (1) была взята равной единице.

Физическое ослабление из-за диссипации энергии звука оценивалось по верхней частоте спектрального диапазона:

$$f = \frac{1}{2\pi\tau}, \quad (4)$$

внутри которого переносится большая часть энергии акустического импульса длительностью τ . Величина τ , при взрыве блистеров равная $3 \cdot 10^{-10}$ с, рассчитана по времени смещения центра тяжести аргона на половину высоты блистера под действием среднего ускоряющего давления $2 \cdot 10^9$ Па, что соответствует

удвоению объема аргона при его выходе из отверстия кратера. В случае дислокаций полагалось, что они смещаются со скоростью звука v_s , нижняя граница величины τ оценивалась выражением

$$\tau = \frac{1}{v_s N_d^{1/2}}, \quad (5)$$

где плотность дислокаций $N_d = N_b$, т. е. равна плотности блистеров, декорирующих дислокации. Средняя скорость поперечных акустических волн в кремнии $5 \cdot 10^3$ м/с, продольных $9 \cdot 10^3$ м/с [18]. Движение петлевых дислокаций ограничивается, скорее, более медленными поперечными волнами, поэтому использовалась величина $v_s = 5 \cdot 10^3$ м/с. Для блистеров принято то же τ в силу отмеченной выше взаимосвязи эволюции дислокаций и блистеров.

Определенные указанным выше способом значения τ в табл. 3 соответствуют гиперзвуковому диапазону частот. Продолжение зависимости коэффициента поглощения гиперзвука α на рис. 4.10 в [25] для продольных волн с частотой $f \approx 0.5$ ГГц, согласно Мэзону и Бейтману (ф. (4.77) в [25]), до температуры наших образцов 773 К при облучении аргоном дало значение $\alpha = 2.5$ Дб/см. Для меньших значений τ в табл. 2 использовался самый «неблагоприятный» закон Ахиезера $\alpha \sim f^2$, хотя сопоставление данных в [25] для $f = 0.48$ ГГц на рис. 4.10 и $f = 9$ ГГц в табл. 4.5 при 62 К дает закон Ландау–Румера $\alpha \sim f$. С увеличением температуры, судя по рис. 7.47 в [18], ситуация становится пограничной.

Результирующее конечное пиковое давление на обратной стороне пластины кремния толщиной W с учетом затухания гиперзвука (см. (2), (3)) определяется выражением

$$p_f = C_{pr} p = C_{pr} \gamma p_0, \quad (6)$$

где коэффициент физического ослабления давления (в децибелах) C_{pr} , согласно стандартному определению, удовлетворяет соотношению $-20 \lg C_{pr} = \alpha W$. В табл. 3 приведены значения p_f для $W = 600$ мкм. Для сравнения в третьей справа колонке таблицы приведено финишное давление от одиночного источника p_{fs} , рассчитанное также по (6), но с геометрическим фактором $\gamma = r_s/W$ в соответствии с законом $p \sim 1/r$, r — расстояние от источника. Это, как показано в [22], справедливо при $r \gg r_s$ для источника коротких импульсов давления $v_s \tau \ll r$.

Как видно в табл. 3, в случае одиночных гиперзвуковых источников только при изменении состояния блистеров величина p_{fs} может едва достигнуть пороговой величины перемещения дислокаций в районе азотно-насыщенного слоя кристаллов. В само-

Таблица 3. Параметры источников акустических импульсов давления

Источники	$N_s, 10^7,$ см ⁻²	$r_s,$ нм	$p_0,$ Па	$\tau,$ с	C_{pr}	$p_{fs},$ Па	γ	$p_f,$ Па
Возникновение или эволюция дислокационной сетки	2.5–45	250–1000	10^6 – 10^7	$(0.5-2) \times 10^{-10}$	0.54–0.97	$1.5 \cdot 10^4$	1	$4 \cdot 10^5$ – 10^7
Возникновение или эволюция кластеров	2.0–45	75–300	$2 \cdot 10^9$	$(0.5-2) \times 10^{-10}$	0.54–0.97	$(1-10) \times 10^5$	0.05–0.08	$4 \cdot 10^7$ – $1.4 \cdot 10^8$
Взрыв блистеров	2.0–2.5	300	$2 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^{-10}$	0.98	10^6	0.05–0.07	10^8 – $1.4 \cdot 10^8$

Примечание. N_s — поверхностная плотность источников, r_s — радиус источников, p_0 — начальный пик давления, τ — длительность импульса, коэффициент затухания $C_{pr} = 10^{-\alpha W/20}$, W — толщина кристалла, конечное пиковое давление от одиночного источника $p_{fs} = (r_s/W)C_{pr}p_0$, γ — геометрическое затухание, конечное пиковое давление для самосинхронизованного случая $p_f = \gamma C_{pr}p_0$, для дислокаций $r_s = 0.5\sqrt{N_s}$, $\tau = 2r_s/v_s$, используемая скорость звука $v_s = 5 \cdot 10^5$ см/с.

синхронизованном варианте этот порог достигается во всех трех представленных в таблице вариантах. Причем возрастание средних величин сверху вниз в последнем столбце табл. 3 согласуется с изменениями физических свойств азотно-насыщенного слоя на рис. 2 и предложенной на основе анализа АСМ-изображений на рис. 3–7 последовательности приводящих к излучению гиперзвуковых импульсов процессов от возникновения и эволюции дислокаций и блистеров до взрыва блистеров. Максимальное пиковое давление свыше 10^8 Па, приведенное в табл. 3, больше чем на порядок превышает известный [11] порог давления азота в статических условиях поджига реакции синтеза фазы Si_3N_4 в порошке кремния в атмосфере N_2 при $300^\circ C$ равный 10^7 Па. Правомерность сравнения с реакцией в азотно-насыщенном слое кремния может быть связана с вероятным существованием в этом слое пузырьков азота. Давление в них может быть велико, много больше 10^7 Па. Часть азота вступает в химическое соединение с кремнием уже в процессе ионной имплантации азота. Следующая часть реагирует с кремнием в процессе нагрева кристаллов до температуры $500^\circ C$. Оставшийся не прореагировавший азот в пузырьках с давлением ниже порогового «дожигался» под давлением гиперзвуковых импульсов давления, излучаемых из зоны торможения аргона, от источников, имеющих такие же параметры, как в табл. 3.

Другой вклад механизма стимулирования реакции образования Si_3N_4 может быть связан с суще-

ствованием напряжений и сетки дислокаций и в районе азотно-насыщенного слоя. Там также должны быть перемежающиеся слои сжатия и растяжений, подобные обсуждавшимся выше вблизи области торможения ионов аргона. В результате воздействия гиперзвуковых импульсов происходит перемещение (по терминологии [21]) краевых или смешанных дислокаций, в результате которого генерируются вакансии или межузельные атомы, что способствует ускорению перемещения атомов кремния и азота, образованию фазы Si_3N_4 и, что замечательно в техническом плане, к выравниванию свойств азотно-насыщенного слоя и уменьшению механических напряжений в нем и его окрестности в кристалле Si. Здесь важно, что воздействие давлением происходит в динамике. Геометрическая протяженность акустических импульсов $v_s\tau$ близка к размерам одиночных петлевых дислокаций у азотно-насыщенного слоя, и этот слой вместе с дислокациями эффективно поглощает большую из-за малого τ акустическую мощность. Поэтому выше не обсуждалось отражение гиперзвука азотно-насыщенной стороной кремния. Хотя в других экспериментальных наблюдениях эффекта дальнего действия, упоминавшихся во Введении, это отражение могло быть существенным.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате анализа экспериментальных закономерностей изменения свойств

азотно-насыщенного слоя кремния и АСМ наблюдений блистеринга аргона показана возможность реального объяснения эффекта дальнего действия на расстояниях в сотни микрон при облучении обратной стороны пластин монокристаллического кремния ионами аргона. Реальность предлагаемого объяснения основана (кроме высокого начального давления, большой накопленной энергии), во-первых, на достаточно оптимальных параметрах источников (размеры, длительность действия), при которых импульсы давления излучались бы эффективно и достигали бы обратной стороны пластины кремния толщиной 600 мкм без существенного поглощения гиперзвука, и, во-вторых, на возможности самосинхронизованного или спонтанного включения источников, приводящего к многократному усилению гиперзвука с пиковым давлением при взрыве блистеров, превышающим 10^8 Па в области азотно-насыщенного слоя.

Следует отметить, что аргон оказался, по-видимому, самым оптимальным среди инертных газов для дальнедействующего стимулирования образования Si_3N_4 при температуре 500°C . Для более легкого и с большей (при той же энергии ионов) глубиной проникновения неона в кремний потребуются большие дозы облучения, для того чтобы блистеры могли вскрыться. Облучение ионами неона с меньшей энергией недостаточно для обеспечения таких же, как и в случае аргона, размеров блистеров и толщины их крышек, так как согласно (1) и рис. 10 неону при 500°C соответствует большее предельное давление. Трудности удержания неона под большим давлением при этой температуре следует ожидать и в связи с большей проницаемостью кремния к более мелким атомам. Наши эксперименты показывают, что облучение при $T = 500^\circ\text{C}$ неоном или кремнием, не вызывающим блистеринга, не приводит к столь же явно видимому эффекту дальнего действия. В случаях более тяжелых криптона и, особенно, ксенона, предельное давление в блистерах согласно (1) и рис. 10 будет существенно меньше при 500°C . Чтобы обеспечить достаточно прочную крышку блистера, потребуются облучающие ионы с большими энергиями. Более инерционными, длительными будут процессы удаления газов при взрыве блистеров из-за меньшего перепада давления и большей массы атомов.

Кроме эффекта дальнего действия, уникальной возможности генерирования мощных гиперзвуковых самосинхронизованных импульсов, сверхпластичности кремния и сверхпрочности аморфизованного при облучении ионами аргона, возможности удер-

жания инертных газов в твердом состоянии до $T = 500^\circ\text{C}$, можно отметить еще возможность дальнейшего прояснения физики ионного распыления материалов. При энергиях ионов в десятки килоэлектровольт вместе с атомным распылением за счет известного механизма каскадной передачи импульса атомам мишени на поверхности происходит удаление материала мишени в виде крупных многоатомных частиц взорвавшихся блистеров. По мере уменьшения энергии ионов будет уменьшаться толщина механически напряженного слоя, следовательно, расти плотность петлевых дислокаций и декорирующих их блистеров, становящихся все более мелкими, с более тонкими крышками. Все более мелкими будут многоатомные отделяющиеся частицы мишени. В свете этого понятно, что скорость ионного распыления материалов будет зависеть от прочностных характеристик аморфизованного материала мишени. Для распыления отдельными атомами эффективнее облучение тяжелыми ионами с минимальной энергией и наклонным падением, что способствует уменьшению спроецированной на нормаль к поверхности мишени длины пробега ионов. Предпочтительней использовать ионы инертных элементов, химическая пассивность которых благоприятствует наиболее ярко выраженному блистерингу.

Авторы благодарны за интерес к работе, полезные замечания и обсуждения А. Ф. Хохлову, М. Ф. Чурбанову, Д. И. Тетельбауму, В. Я. Демиховскому, С. В. Гапонову, Н. Н. Салашенко, В. В. Курину, А. И. Титову, В. К. Киселеву, И. Б. Хайбуллину, Г. А. Качурину, Н. Т. Баграеву, П. А. Александрову, С. И. Рембезе, А. М. Орлову, В. М. Воротынцеву, Г. П. Пашеву, Ю. М. Грязнову, С. А. Кривелевичу, Мититакэ Теразаве (Mititaka Terasawa), В. Д. Скупову, Д. Л. Загорскому, В. Н. Перевезенцеву; Г. А. Максимову, Д. О. Филатову за возможность проведения опытов и помощь в Центре сканирующей зондовой микроскопии, Д. И. Курицыну за помощь в оптических измерениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации по фундаментальным исследованиям в области ядерной физики и физики пучков ионизирующих излучений (проект 97-12-9.2-4) и в рамках программы «Научные исследования высшей школы в области производственных технологий» (проект 01.12.01.15).

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Успенская, Н. Н. Абрамова, Д. И. Тетельбаум и др., *Физические основы ионно-лучевого легирования*, Горький (1972), с. 96.
2. П. В. Павлов, В. И. Пашков, В. М. Генкин и др., *ФТТ* **15**, 2857 (1973).
3. П. В. Павлов, Е. С. Демидов, Г. В. Зорина, *ФТТ* **21**, 984 (1987).
4. Е. С. Демидов, В. В. Карзанов, П. В. Павлов, *ФТП* **23**, 548 (1989).
5. П. В. Павлов, Е. С. Демидов, В. В. Карзанов, *ФТП* **26**, 1148 (1992).
6. Е. С. Демидов, А. Б. Громогласова, В. В. Карзанов, *ФТП* **34**, 1025 (2000).
7. П. В. Павлов, Е. С. Демидов, В. В. Карзанов, *Высококичистые вещества* № 3, 31 (1993).
8. E. S. Demidov, V. V. Karsanov, and K. A. Markov, *Book of abstract of 11th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM98)*, Amsterdam (1998), P 13.11, p. 100.
9. Е. С. Демидов, В. В. Карзанов, К. А. Марков, *ФТП* **34**, 170 (2000).
10. В. В. Карзанов, К. А. Марков, С. Ю. Зубков и др., в сб. *Материалы Всероссийского совещания «Зондовая микроскопия-99»*, Нижний Новгород (1999), с. 185.
11. *Химия синтеза сжиганием*, под ред. М. Коидзуми, Мир, Москва (1998), с. 247.
12. И. А. Аброян, А. Н. Андронов, А. И. Титов, *Физические основы электронной и ионной технологии*, Высшая школа, Москва (1984), с. 320.
13. А. А. Ежевский, А. Ф. Хохлов, Г. А. Круглов и др., *Вестник Нижегородского университета. Серия: физика твердого тела*, № 2, 51 (1998).
14. L. A. Margues et al., *J. Appl. Phys.* **81**, 3 (1997).
15. А. А. Ежевский, А. Ф. Хохлов, Г. А. Максимов и др., в сб. *Материалы Всероссийского совещания «Зондовая микроскопия-99»*, Нижний Новгород (1999), с. 159.
16. P. V. Pavlov, D. I. Tetelbaum, V. D. Skupov et al., *Phys. Stat. Solid (a)* **94**, 395 (1986).
17. А. Пронявичус, Ю. Дудонис, *Модификация свойств твердых тел ионными пучками*, Мокслас, Вильнюс (1980), с. 241.
18. *Физические величины*, справочник под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Михайлова, Энергоатомиздат, Москва (1991), с. 1232.
19. А. Ф. Хохлов, А. И. Машин, Д. А. Хохлов, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 646 (1998).
20. А. И. Машин, А. Ф. Хохлов, *ФТП* **33**, 1001 (1999).
21. П. В. Павлов, А. Ф. Хохлов, *Физика твердого тела*, Высшая школа, Москва (1985), с. 384.
22. П. В. Павлов, Ю. А. Семин, В. Д. Скупов, Д. И. Тетельбаум, *ФТП* **20**, 503 (1987).
23. *Физический энциклопедический словарь*, под ред. А. М. Прохорова, Советская энциклопедия, Москва (1984), с. 944.
24. G. B. Whitham, *Linear and Nonlinear Waves*, Wiley Int. Publ., N.Y.-Sydn.-Tor. (1974) [пер. Дж. Уизем, *Линейные и нелинейные волны*, Мир, Москва (1977), с. 568].
25. J. W. Tucker and V. W. Rampton, *Microwave Ultrasonics in Solid State*, North-Holl. Publ. Comp. Amsterdam (1972) [пер. Дж. Такер, В. Рэмpton, *Гиперзвук в физике твердого тела*, Мир, Москва (1975), с. 443].